ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

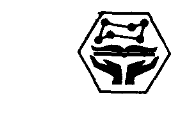
современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

1987

Под общей редакцией
академика
Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА, ХИМИЯ, 1987

УДК 541.1 (047)

УДК 541.1 (047)

Физическая химия. Современные проблемы. 1987. Ежегодник/Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1987. — 264 с.

Седьмая книга ежегодника. Рассмотрены химические периодические реакции, механизмы и кинетика реакций электронно-возбужденных радикалов и влияние различных факторов на эти процессы. Обсуждена связь между фотополупроводниковыми и донорно-акцепторными свойствами полиимидов, представляющих собой пленкообразующие термостойкие полимеры с ценными свойствами, изложены два основных подхода к термодинамическому описанию адсорбции из газов и жидкостей на твердых поверхностях. Обсуждено использование соотношения Бренстеда для изучения механизма элементарного акта реакции, описано современное состояние оптической молекулярной спектроскопии. Назначение ежегодника — привлечь внимание специалистов-химиков разного профиля к наиболее актуальным направлениям современной физической химии.

Рассчитана на научных работников, преподавателей вузов, специалистов химической промышленности. Адресована всем, кто интересуется последними достижениями в химии.

Табл. 22. Ил. 61. Библиогр. список 501 назв.

Ф $\frac{1805000000\text{-}018}{050(01)\text{-}87}$ 18-87

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Седьмую книгу ежегодника открывает обзор А. М. Жаботинского, посвященный химическим колебательным реакциям в гомогенных системах. Драматическая история открытия этого класса реакций и последующие работы в данном направлении неизменно привлекают внимание самого широкого круга ученых. Существование колебательных химических реакций явилось предметом полувековой научной дискуссии, в течение которой большинство химиков было уверено, что такие реакции невозможны. К настоящему времени химия колебательных реакций оформилась как новая область химической кинетики, в то же время она является частью недавно сформировавшейся междисциплинарной науки о самоорганизации в сложных системах — синергетики. Это новое научное направление можно назвать физико-химической синергетикой.

Экологическая химия, химия высоких энергий и радиационное материаловедение — таков далеко не полный перечень научных направлений, для которых необходимо знание общих закономерностей реакций электронно-возбужденных радикалов. Энергетические состояния возбужденных радикалов, основные типы химических реакций с их участием, механизмы и квантовая эффективность этих реакций — таковы главные вопросы обсуждаемые в обзоре М. Я. Мельникова. Установление корреляции структура — свойство позволяет предсказывать соотношение между природой электронно-возбужденного состояния радикала и типом его химической реакции.

Само название обзора А. А. Лопаткина «Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях» говорит о том, что термохимическая теория адсорбции находится в состоянии развития. Обращено внимание на расхождение между равновесными теплотами адсорбции и калориметрическими теплотами, выявившееся в связи с появлением новых экспериментальных данных. Рассмотрены адсорбция при высоких давлениях, проблема определения избыточного объема, особенности адсорбционных свойств некоторых микропористых адсорбентов, двумерные фазовые переходы в поверхностном слое, а также ряд других направлений экспериментальных исследований.

Механизм элементарного акта реакции относится к числу фундаментальных проблем физической химии. В обзоре И. О. Шапиро обсуждается влияние процессов перераспределения электронной плотности и изменения структуры реагентов на механизм элементарного акта переноса протона при ионизации CH-кислот. Важнейшей экспериментально определяемой характеристикой при этом является коэффициент пропорциональности в соотношении Бренстеда, которое устанавливает линейную зависимость между константами скорости и равновесия реакций. Критерием состоятельности любой модели элементарного акта реакции может служить ее способность обосновать соотношение Бренстеда и объяснить изменение коэффициента в зависимости от условий реакции и свойств реагентов.

Обзор А. Н. Праведникова, безвременно скончавшегося осенью 1985 г., Б. В. Котова и Д. В. Пебалка посвящен ароматическим полиимидам, представляющим собой весьма перспективные с технической точки зрения материалы. Это высокотермостойкие полимеры с комплексом ценных физико-механических и диэлектрических свойств. Их можно использовать в качестве прочных и гибких электроизоляционных материалов, способных длительное время работать как при низких, так и при высоких температурах. В последние годы проявился интерес к полиимидам как к фотополупроводниковым материалам, перспективным для применения в электрофотографии. В обзоре обсуждены особенности электронной структуры, донорные и акцепторные свойства полиимидов, природа внутри- и межмолекулярных взаимодействий в них и связанные с этим оптические, электрические и фотоэлектрические свойства.

Предметом обзора Л. А. Грибова является молекулярная спектроскопия, возможность ее перевода на качественно новый уровень, который может быть назван «вычислительной спектроскопией» и сулит в будущем захватывающие практические перспективы. Ежегодно в мире синтезируется около 100 тысяч новых только органических соединений, и все они должны быть идентифицированы. Расходы на такую работу возрастают как снежный ком. Выход из положения только один — возложить эту работу на ЭВМ. Автор обзора рисует подходы к решению этой проблемы на базе широкого использования ЭВМ для математической обработки спектральных данных.

Хочется надеяться, что знакомство с актуальными проблемами современной физической химии поможет читателю в творческой деятельности, направленной на решение задач ускорения научно-технического прогресса.

УДК 541.128.7

1. КОЛЕБАНИЯ И ВОЛНЫ В ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А. М. Жаботинский

Научно-исследовательский институт по биологическим испытаниям химических соединений, Москва

Первые работы, посвященные колебаниям концентраций в ходе химических реакций в гомогенных системах, появились в начале XX века. Однако до середины 60-х годов было широко распространено мнение, что такие колебания невозможны. Существенный сдвиг произошел после открытия Б. П. Белоусовым колебательной реакции катализируемого ионами церия окисления лимонной кислоты броматом. В течение последних 20 лет было обнаружено очень большое число химических осцилляторов и найдены подходы, позволяющие создавать такие осцилляторы на основе неколебательных химических реакций. Необходимым условием возникновения устойчивых химических колебаний является существенное отклонение системы от положения термодинамического равновесия в течение длительного времени. Это достигается в результате большого соотношения концентраций исходных и промежуточных соединений в закрытой системе или вследствие непрерывного притока исходных соединений в открытой системе. Еще одним условием появления автоколебаний и других нетривиальных динамических режимов является наличие обратных связей, возникающих в результате определенных взаимодействий с участием промежуточных соединений. Примерами таких взаимодействий являются различные типы автокатализа, ингибирования и конкуренции за промежуточные продукты. Эти процессы могут приводить к появлению затухающих концентрационных колебаний около устойчивого стационарного состояния и, что более существенно, к потере его устойчивости. В большинстве случаев эта потеря устойчивости приводит к появлению нескольких стационарных состояний или к возникновению устойчивых колебаний.

Экспериментально и теоретически было показано, что в гомогенных химических системах осуществляются практически все типы колебаний, которые имеют место в системах другой природы, т. е. в химических системах не существует ограничений на сложность поведения концентраций промежуточных соединений во времени и в пространстве.

Большинство колебательных реакций в жидкой фазе являются окислительно-восстановительными. Среди последних основную массу составляют реакции с участием галогенов. Это

реакция Брея — Либавского (БЛ) — колебательное диспропорционирование пероксида водорода, катализируемое иодатом; реакции Белоусова — Жаботинского (БЖ) — колебательное окисление различных восстановителей броматом, катализируемое ионами металлов переменной валентности; реакция Бриггса — Раушера (БР) — гибрид реакций БЛ и БЖ. Соединения галогенов являются обязательными реагентами нескольких групп колебательных реакций, созданных в лаборатории Эпстейна и др. Кроме того, колебания наблюдаются в реакциях окисления молекулярным кислородом ароматических соединений, катализируемого солями кобальта, и окисления соединений серы, катализируемого метиленовой синью.

Колебания зарегистрированы также в ходе других химических реакций различного типа, но в большинстве случаев систематические исследования не проводились и механизм колебаний неизвестен.

Подробно исследованы колебания и гистерезисные явления в ряде ферментативных реакций.

Здесь не рассматриваются газофазные колебательные реакции, так как в их механизме существенную роль играют гетерогенные реакции на стенке реактора или теплообмен. Однако с общих кинетических позиций между гомогенными и даже чисто гетерогенными колебательными реакциями никакой принципиальной разницы нет. В гетерогенных системах переключения и колебания наблюдаются гораздо чаще, потому что в них естественным образом осуществляются условия квазиоткрытости, т. е. разделение системы на большой резервуар исходных веществ и малую реакционную зону.

Периоды колебаний гомогенных химических осцилляторов обычно лежат в диапазоне от долей секунды до десятков минут.

Наибольшее число различных режимов было получено в реакциях БЖ. В самом распространенном варианте, где восстановителем является малоновая кислота, автоколебания наблюдаются при изменении концентраций исходных реагентов на 3 порядка. Внутри области автоколебаний колебания имеют пилообразную форму, на границах области наблюдаются синусоидальные, сложно-периодические, многочастотные и стохастические колебания. Колебания могут регистрироваться спектрофотометрически, с помощью редоксметрических и бромидчувствительных электродов и другими методами; во многих случаях колебания цвета раствора прекрасно видны визуально. В закрытой системе этого типа можно наблюдать до нескольких тысяч колебательных циклов.

Теория колебаний дала основу для создания феноменологического метода конструирования новых химических осцилляторов из неколебательных реакций, который был успешно использован в эксперименте. Было показано, что реакции, идущие в закрытой системе с самоускорением, в проточном реакторе образуют бистабильную систему — химический триггер. Измене-

нием параметров системы или введением дополнительного реагента можно превратить этот триггер в автогенератор. Этим методом было создано большое число химических осцилляторов с участием различных соединений галогенов. Один из них имеет только два исходных реагента: хлорит и иодид, и в этом смысле является минимальным химическим осциллятором. Почти все эти осцилляторы работают только в проточной системе. Однако в нескольких случаях удалось заменить механическую подачу исходных реагентов подходящей химической реакцией и получить колебания в закрытой системе.

Если исследования системы идеального перемешивания продемонстрировали, что по богатству динамического поведения гомогенные химические реакции не уступают системам с исходно заданной пространственной организацией, то изучение активной химической среды привело к экспериментальному открытию новых типов самоподдерживающихся нелинейных волн — автоволн, которые затем были найдены в системах другой физической природы. Активная химическая среда — это раствор, в котором идет химическая реакция, способная к автоколебаниям, генерации одиночных импульсов или переключениям стационарных состояний; при этом имеет место лишь молекулярная диффузия, а конвекция отсутствует. В таких реакционно-диффузионных системах были обнаружены бегущие с постоянной скоростью одиночные и периодические автоволны концентраций промежуточных соединений. Было показано, что при определенных условиях в исходно однородной среде возникают самоподдерживающиеся концентрационные неоднородности, служащие источниками периодических бегущих волн. При разрыве фронта бегущей волны образуются двух- и трехмерные спиральные волновые структуры. Открытие этих типов автоволн сделало химическую активную среду очень удобным средством для моделирования ряда важнейших биологических процессов, таких, как морфогенез и распространение возбуждения в тканях сердца и мозга.

Несмотря на то что колебания в гетерогенных системах были давно и широко известны, открытие гомогенных колебательных реакций стимулировало быстрый рост исследований гетерогенных химических осцилляторов. Таким образом, к настоящему времени оформилась новая область химической кинетики, которая в то же время является частью недавно сформировавшейся междисциплинарной науки о самоорганизации в сложных системах — синергетики. Это новое научное направление можно назвать физико-химической синергетикой.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ И ВОЛН

В этой статье мы ограничимся рассмотрением гомогенных изотермических систем. Число статей о колебаниях и волнах в различных физико-химических системах столь велико, что их невозможно осветить в рамках одного обзора. Гомогенные химические колебания системы с физико-химической точки зрения самые простые, однако история их исследования была наиболее драматичной. С современной точки зрения гомогенные химические колебательные системы — это равноправный класс в семействе неравновесных нелинейных систем, и им присуще все мыслимое разнообразие динамических режимов.

Представьте себе, что Вы смешиваете два бесцветных раствора и получается синий. Добавляете еще одну порцию бесцветной жидкости и раствор становится красным. Еще добавка бесцветной жидкости — и снова синий цвет. Такие превращения известны с давних времен. Но вот раствор, получившийся после смешения двух исходных, начинает периодически изменять свою окраску: синий — красный — синий — красный и т. д. Сам — без всякого воздействия извне, и притом с точностью часового маятника. Это красивое и привлекательное зрелище. Казалось бы, ничего удивительного здесь нет: если существует механический маятник, почему не может быть химического?

Однако существование колебательных химических реакций явилось предметом полувековой научной дискуссии, в течение которой подавляющее большинство химиков были уверены, что такие реакции невозможны. И в то время как химия молекул представляла в своем многообразии целый мир, химическая кинетика была довольно ограниченной дисциплиной, занимав-

шейся определением скоростей химических реакций. Сами же реакции представлялись как монотонное уменьшение концентрации реагентов и столь же монотонный рост концентраций продуктов. Лишь сравнительно недавно было показано, что в ходе сложной химической реакции не только могут происходить простые периодические колебания концентраций реагирующих соединений, но и возможно появление временны́х и пространственных концентрационных профилей произвольной сложности. Кинетика химических колебаний оказалась частью науки о самоорганизации, о возникновении порядка в исходно неупорядоченных системах.

Первую колебательную реакцию наблюдали в середине прошлого века при горении паров фосфора в виде последовательности нескольких вспышек. Она не привлекла особого внимания. Химическая кинетика еще не существовала, и не было общепринятых представлений о том, как должна идти химическая реакция.

В самом начале XX века были обнаружены четкие гетерогенные колебательные реакции: «железный нерв» — периодическое растворение железной проволоки в концентрированной азотной кислоте (Хиткот, Оствальд) и «ртутное сердце» — колебательное разложение H_2O_2 на поверхности металлической ртути (Бредиг) [1].

Однако в механизме колебательных реакций, протекающих при горении в газовой фазе и на границе раздела двух фаз, помимо химических превращений, существенную роль играют фазовые переходы или процессы теплопередачи и, кроме того, объекты были в то время слишком сложными для исследования и математического описания. Гомогенные химические реакции гораздо проще, и было естественно попытаться понять природу химических колебаний на основе таких систем. Сначала предположили, что циклические реакции должны быть колебательными, простейший пример — взаимопревращение трех изомеров (Гирньяк, 1919) [1]:

$$I_{(1)} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftarrows}} I_{(2)}, \quad I_{(2)} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftarrows}} I_{(3)}, \quad I_{(3)} \underset{k_{13}}{\overset{k_{31}}{\rightleftarrows}} I_{(1)} \qquad (1)$$

Если реакции, идущие по часовой стрелке — относительно быстрые, а идущие против часовой стрелки — относительно медленные и все молекулы сначала находятся в форме $I_{(1)}$, можно предположить, что через некоторое время большая часть молекул перейдет в изомер $I_{(2)}$, затем в $I_{(3)}$, а потом снова в $I_{(1)}$ и т. д. Действительно, математический анализ показывает, что в этой схеме возможны затухающие колебания концентраций. При этом с ростом числа стадий затухание будет уменьшаться.

Однако в этом анализе есть существенная ошибка. Второй закон термодинамики требует, чтобы равновесие в каждой химической стадии не зависело от того, происходят или нет другие реакции. Иначе говоря, равновесие в каждой стадии должно устанавливаться независимо. Для схемы Гирньяка это означает:

$$k_{12}[I_{(1)}] = k_{21}[I_{(2)}], \quad k_{23}[I_{(2)}] = k_{32}[I_{(3)}], \quad k_{31}[I_{(3)}] = k_{13}[I_{(1)}]. \qquad (2)$$

Здесь скобки обозначают термодинамически равновесные концентрации. Из этих равенств следует, что константы скоростей не являются независимыми, а связаны равенством:

$$k_{12}k_{23}k_{31} = k_{13}k_{32}k_{21}, \qquad (3)$$

т. е. произведения констант по и против часовой стрелки равны. А это условие сразу делает колебания невозможными. Можно показать, что в любом случае закрытая химическая система, находящаяся вблизи термодинамического равновесия, стремится к нему монотонно, без каких-либо колебаний. Однако термодинамические соображения мало тревожили Альфреда Лотку, когда он в 1910 г. предложил первую модель колебательной реакции, основанную, как он писал, на законе действия масс [2]. В его умозрительной схеме соединение A превращалось в B, которое затем автокаталитически превращалось в C, а C распадалось, давая продукты, не влияющие на ход реакции.

$$A \longrightarrow B \xrightarrow{(+)} C \longrightarrow \qquad (4)$$

Все стадии здесь необратимые. В этой системе могут происходить слабо затухающие колебания концентраций B и C. Самой важной особенностью этой схемы было наличие автокатализа, который проще всего интерпретировать как разветвленную цепную реакцию, т. е. как размножение:

$$B + C \longrightarrow 2C. \qquad (5)$$

Поскольку размножение присуще биологическим системам, модель Лотка указывала на возможность возникновения колебаний численности организмов во взаимодействующих популяциях. Позже (1920) Лотка усложнил свою схему, введя в нее еще один автокатализ:

$$A \xrightarrow{(+)} B \xrightarrow{(+)} C \longrightarrow \qquad (6)$$

что привело к появлению в этой модели незатухающих колебаний [3].

В 1921 г. Брей описал первую колебательную химическую реакцию, происходящую в растворе. При разложении H_2O_2, катализируемом иодатом, наблюдали периодическое выделение O_2 и колебания концентрации I_2 в растворе [4]. Однако авторы ряда последующих работ вместо исследования механизма этой

реакции пытались доказать, что причиной колебаний являются гетерогенные стадии или процессы переноса [1]. И эта необоснованная точка зрения нашла положительный отклик в обзорах 40-х — 50-х годов.

Фактически большинство химиков считали, что колебания концентраций в закрытых гомогенных системах невозможны, иначе говоря, чисто химических колебаний не бывает. Если же колебания наблюдаются, то они возникают из-за наличия процессов переноса или фазообразования, связанных с гетерогенностью системы, или же просто в результате методических ошибок. На чем базировалась эта уверенность? Да, мы знаем, что в замкнутой макроскопической системе существует единственное состояние равновесия и при приближении к термодинамическому равновесию концентрации изменяются монотонно вблизи него, а энтропия — монотонно везде. Но, во-первых, эти утверждения равно справедливы для гомогенных и гетерогенных систем, а, во-вторых, из них не следует, что вдали от равновесия концентрации некоторых соединений не могут колебаться. Почему же логически несостоятельные аргументы против осуществимости химических колебаний так охотно воспринимались незаинтересованным большинством? По-видимому, это было следствием совпадения этих аргументов с привычными представлениями, возникшими из повседневного опыта. И здесь история вопроса о химических колебаниях в малом масштабе повторяет историю ниспровержения таких «великих» предрассудков, как то, что Солнце и звезды вращаются вокруг Земли, а тяжелые предметы падают быстрее легких и т. д.

Действительно, обиходное представление о колебаниях связано с перемещением в пространстве. Маятник качается. В водяных часах вода заполняет резервуар, а затем вытекает из него. В гетерогенной реакции исходные реагенты поступают из объема к поверхности раздела, где идет реакция, а продукты удаляются в объем, т. е. имеются макроскопические перемещения вещества. И легко дать привычное объяснение колебаниям: реакция идет, затем тормозится своими продуктами, затем продукты удаляются в другую фазу и реакция снова может идти и т. д.

В ходе же гомогенной реакции макроскопически никаких перемещений не наблюдается. И объяснить колебания интуиция не помогает. Приходится рассуждать и учитывать много факторов, и если рассуждение, содержащее не слишком явную ошибку, совпадает с интуитивными представлениями, то его охотно принимают.

Таким образом, если причиной эволюции многие считали «жизненную силу», а позже особые биологические законы, то в силу тех же обстоятельств причиной химических колебаний считали гетерогенность или, по крайней мере, стационарную, поддерживаемую извне неоднородность системы по пространству.

В 1951 г. Белоусов обнаружил, что при окислении лимонной кислоты броматом, катализируемым ионами церия, окраска раствора колеблется — меняется от бесцветной к желтой, затем снова к бесцветной и т. д. [5]. Белоусов достаточно подробно качественно исследовал эту реакцию и, в частности, выяснил, что период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды или температуры. Реакция Белоусова была исключительно удобна для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находился в пределах 10—100 с, что удобно для наблюдения.

Тем не менее статья Белоусова была дважды отклонена редакциями химических журналов, и лишь ее сокращенный вариант был опубликован в 1959 г. в мало известном «Сборнике рефератов по радиационной медицине» [6].

В то время как химики (к которым присоединились биохимики) довольно дружно отвергали химические колебания, последние продолжали быть предметом теоретических исследований математиков, интересовавшихся биологией. Гомогенные химические осцилляторы, существовавшие на бумаге, были очень удобным объектом для анализа проблемы самоорганизации, т. е. возникновения упорядоченных структур в исходно неорганизованной системе. В 1952 г. появилась замечательная статья Тьюринга «Химические основы морфогенеза» [7], в которой он показал, что сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, в которых регулярно чередуются области высоких и низких концентраций. Всем, кто давал себе труд немного подумать, становилось ясно, что второй закон термодинамики не нарушается в живых системах с их сложным поведением и эволюцией. Но для существования жизни (или любой ее физической или химической модели) необходимо, чтобы система достаточно долго находилась вдали от термодинамического равновесия. И здесь гомогенные химические системы оказались удобной моделью для того, чтобы перейти от рассуждений к конкретному анализу.

В 1955 г. Пригожин показал, что в открытой системе химические колебания возможны около стационарного состояния, достаточно удаленного от положения термодинамического равновесия. При этом колеблется только значение скорости производства энтропии, а ее знак всегда остается положительным. В конце 1961 г. автор этой статьи занялся исследованием реакции Белоусова для создания на ее основе модели колебательных биологических процессов. В результате были получены более удобные варианты исходной реакции и с их помощью определены ключевые соединения и на феноменологическом уровне установлен механизм колебаний [8].

Примерно в это же время Пригожин разработал общую концепцию самоорганизации в неравновесных системах и ввел термин «диссипативные структуры» для обозначения упорядочен-

ного неравновесного состояния в противоположность равновесным структурам типа кристалла. При разработке этой концепции модели колебательных химических реакций сыграли весьма важную роль [9].

Закончив первоначальные исследования реакции Белоусова, автор настоящей статьи решил использовать эту реакцию в качестве модели биологической возбудимой среды. Из аналогии с процессами, идущими в нервном волокне, было ясно, что в длинной трубке, где идет реакция такого типа, могут распространяться химические волны, и они были почти сразу обнаружены [10]. Затем было найдено сходство в поведении этой системы и возбудимой системы сердца. В зависимости от значений некоторых параметров этих систем колебания, синфазные по всему объему, могут быть устойчивы или неустойчивы. В 1969 г. Заикин и автор обнаружили, что нарушение синфазности вызвано спонтанным появлением точечных источников, периодически испускающих очень короткие бегущие волны [11]. Затем, исходя из математической теории возбудимых сред, мы смогли получить спиральные химические волны. Эти эксперименты послужили сильной поддержкой для математической теории аритмий сердца, несколько позже спиральные волны были обнаружены и в экспериментах на сердечной ткани.

Таким образом, в начале 70-х годов осуществимость химических колебаний была твердо доказана теоретически и подтверждена экспериментально. Более того, в химических системах были обнаружены самоподдерживающиеся бегущие волны, которые затем наблюдали и в других активных средах.

Но не все проблемы были решены. Во-первых, не был известен молекулярный механизм ни одной колебательной реакции. Во-вторых, хотя имелось уже много различных моделей колебательных реакций, не было единой системы, объединяющей эти модели. И в-третьих, исследователи не умели создавать колебательные химические системы, комбинируя неколебательные. Все эти проблемы имели одну причину — большую сложность реальных химических реакций.

В 1972 г. Филд, Кёрёш и Нойес (ФКН) предложили достаточно детальную, хотя и упрощенную схему реакции Белоусова — Жаботинского (БЖ) [12]. Однако понадобилось более 10 лет, чтобы на основе схемы ФКН построить математическую модель, количественно описывающую автоколебания в одной из БЖ-реакций [13].

В 1974 г. Кларк опубликовал свою первую работу, в которой для анализа устойчивости стационарных состояний в химических системах большой сложности [14] была использована теория графов. Этот подход, требующий использования ЭВМ, является в настоящее время одним из важнейших средств анализа динамики химических систем.

И наконец, был найден феноменологический подход к созданию химических осцилляторов. В 1976 г. Буассонад теоретически показал, что при проведении автокаталитической реакции в проточном реакторе можно получить систему с двумя устойчивыми стационарными состояниями — химический триггер. Совместно с Де Кеппером он продемонстрировал, каким образом добавление подходящей медленной реакции превращает химический триггер в осциллятор [15]. Эпстейн и соавторы осуществили это экспериментально, создав целое семейство химических осцилляторов на основе исходно неколебательных реакций [16]. При этом использование открытой системы позволило заменить часть химических реакций процессами транспорта, что упростило решение задачи.

В итоге этой примерно двадцатилетней работы было установлено, что 1) в ходе химической реакции концентрации некоторых реагирующих соединений могут колебаться; 2) колебания могут быть очень сложными — поведение колебательной химической системы во времени и пространстве по сложности не уступает поведению физической системы; 3) в химических системах действуют универсальные принципы организации и самоорганизации. Было выяснено, какие схемы реакций обеспечивают появление колебаний, и разработаны методы создания химических осцилляторов.

Таким образом, если раньше основной задачей химии был синтез новых молекул с заданной структурой, то теперь к этому прибавилась возможность синтеза заданной макроскопической пространственно-временной концентрационной структуры.

1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ И КОЛЕБАНИЙ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Теория колебаний в сосредоточенных системах к началу систематических экспериментальных исследований химических колебаний была уже разработана, а качественные особенности основных режимов хорошо известны [17]. Единственным новым динамическим объектом, открытым теоретически в последнее время, был странный аттрактор [18, 19].

Теоретические исследования в этой области велись главным образом в трех направлениях.

1. Создание математических моделей на основе простейших правдоподобных схем превращений.

2. Конструирование химических осцилляторов из неколебательных реакций.

3. Построение математических моделей конкретных химических осцилляторов.

Третье направление неспецифично для теории колебаний, а представляет стандартную задачу моделирования сложных систем.

1.2.1. ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА

Математические модели для закрытой системы представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующих схеме химических превращений:

$$\sum_{\kappa=1}^{n} \alpha_{j\kappa} A_\kappa \xrightarrow{k_j} \sum_{\kappa=1}^{n} \beta_{j\kappa} A_\kappa, \quad j = 1,2 \ldots m, \tag{7}$$

где A_κ — соединения; $\alpha_{j\kappa}$, $\beta_{j\kappa}$ — стехиометрические коэффициенты.

Согласно закону действующих масс каждой из m стадий (7) отвечают выражения для скорости превращения A_i:

$$W_{ji} = k_j (\beta_{ji} - \alpha_{ji}) \prod_{\kappa=1}^{n} c_\kappa^{\alpha_{j\kappa}}, \tag{8}$$

где c_κ — концентрация A_κ.

В закрытой системе полной схеме (7) отвечает система уравнений

$$c_i = \sum_{j=1}^{m} W_{ji}, \quad i = 1,2 \ldots n. \tag{9}$$

В химических системах величины k_j (и соответственно c_i) отличаются на много порядков. Поэтому в модели (9) имеется иерархия временны́х масштабов. Для появления нетривиальных квазистационарных динамических режимов прежде всего нужно присутствие сверхмедленных (резервуарных) переменных R — концентраций, изменениями которых можно пренебречь.

Это означает, что систему (9) можно представить в виде

$$\dot{R}_i = \varepsilon f_i (R_l, n_p), \quad \dot{n}_q = g_q (R_l, n_p), \quad \varepsilon \ll 1, \tag{10}$$

(где R — концентрации резервуарных соединений; n — концентрации остальных)

и исследовать ее асимптотику:

$$R_i = R_{l,0}, \quad \dot{n}_q = g_q (R_{l,0}, n_p). \tag{11}$$

Известно, что в закрытой системе (9) существует единственное асимптотически устойчивое положение термодинамического равновесия, которому отвечают только действительные характеристические числа [20]. Если перейти от R к R_0, то мы получим приближение открытой системы. Если R_0 слабо отличаются от

равновесных значений R, так что выполняются соотношения Онзагера, то в системе имеется единственное стационарное состояние, которое также асимптотически и апериодически устойчиво, так называемая термодинамическая ветвь [9]. При увеличении неравномерности это стационарное состояние может потерять устойчивость.

Как было показано Корзухиным, неравновесная система, подчиняющаяся закону действующих масс, эквивалентна системе обыкновенных дифференциальных уравнений с произвольными полиномами в первых частях [21, 22]. Иными словами, в неравновесной химической системе не существует никаких ограничений на сложность поведения концентраций промежуточных соединений во времени.

Хорошо известно, что теория бифуркаций представляет собой основу для качественного исследования и классификации динамических режимов [23, 24]. При этом бифуркации стационарных состояний являются простейшими. При потере устойчивости стационарного состояния обычно имеет место одна из двух простейших бифуркаций. Первая — апериодическая: одно характеристическое число, оставаясь действительным, проходит через нуль. Эта бифуркация связана с появлением нескольких стационарных состояний. Второй тип элементарной бифуркации стационарного состояния — это колебательная бифуркация (бифуркация рождения предельного цикла, бифуркация Хопфа). В этом случае через нуль проходит действительная часть пары комплексно-сопряженных характеристических чисел и в системе возникают автоколебания. Ясно, что при увеличении неравновесности колебательной бифуркации должно предшествовать появление затухающих колебаний около устойчивого стационарного состояния.

Было предложено большое число различных абстрактных химических схем, в которых могут возникать автоколебания или неединственность стационарного состояния. Приведем несколько примеров.

1. Автокаталитическая реакция с каталитическим удалением автокатализатора:

$$A \xrightarrow{k_1} X; \qquad X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y;$$

$$Y + Z \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} YZ \xrightarrow{k_4} Z + P. \tag{12}$$

Динамика этой модели зависит от двух параметров:

$$\alpha = k_1 A / k_4 Z_0, \quad \beta = \sqrt{k_2 / k_4 Z_0}\,(k_{-3} + k_4)/k_3, \quad Z_0 = [Z] + [YZ].$$

В системе имеется единственное стационарное состояние, которое при $\beta \leqslant 1 - \alpha$ теряет устойчивость с возникновением автоколебаний.

Если считать все элементарные реакции обратимыми, то в модели (12) при определенных значениях параметра могут существовать три стационарных состояния [1].

2. Очень часто встречающееся угнетение фермента избытком субстрата ведет к появлению трех стационарных состояний и гистерезису при медленных изменениях управляемых параметров [25]. Простейшая схема имеет вид

$$S_0 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S, \qquad S + E \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} SE \xrightarrow{k_3} E + P,$$

$$SE + S \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} SES. \tag{13}$$

Схеме (13) соответствует система четырех дифференциальных уравнений первого порядка, которая методом квазистационарных концентраций сводится к одному уравнению

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \alpha - \beta\sigma - \frac{\sigma}{1 + \sigma + \gamma\sigma^2}, \tag{14}$$

где $\sigma = \frac{S}{K_m}$, $\tau = \frac{k_3 et}{K_m}$, $e = [E] + [SE] + [SES]$,

$$K_m = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}, \quad \alpha = \frac{k_1 S_0}{k_3 e}, \quad \beta = \frac{k_{-1} K_m}{k_3 e}, \quad \gamma = \frac{k_4 K_m}{k_{-4}}.$$

На рис. 1.1 показана зависимость стационарного значения $\sigma(\sigma_0)$ от α. Видно, что имеется область с тремя стационарными

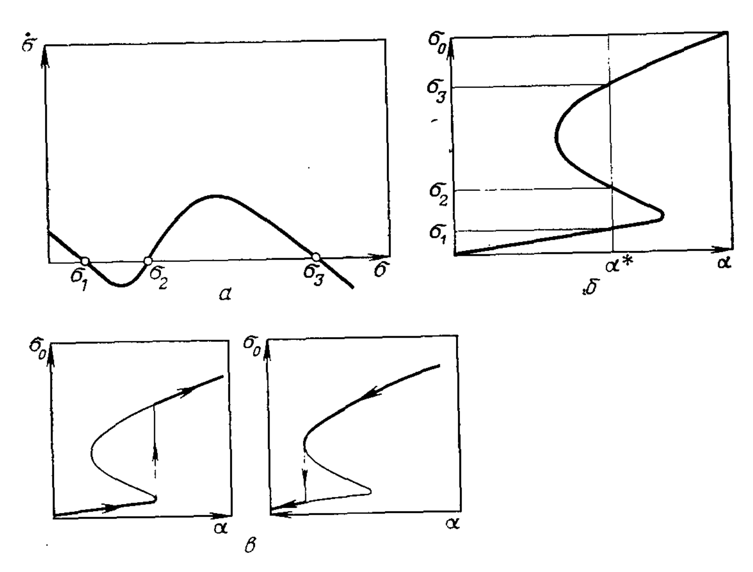


Рис. 1.1. Зависимости скорости изменения концентрации субстрата от этой концентрации σ (*а*) и стационарной концентрации субстрата σ_0 от скорости его притока α (*б*) и гистерезис при изменении α (*в*) в ферментативной реакции с субстратным угнетением, идущей в открытой системе

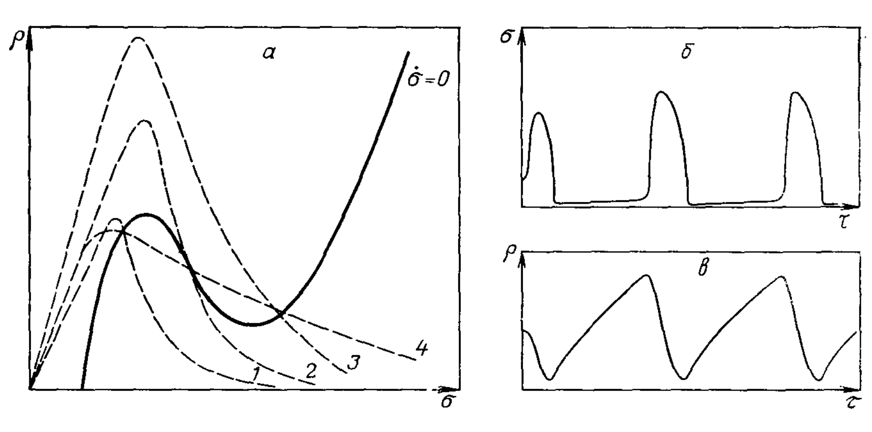


Рис. 1.2. Нуль-изоклины (*а*) и автоколебания в модели (16) (*б*) в ферментативной реакции, угнетаемой субстратом и продуктом:
1, 3 — моностабильность; *2* — автоколебания; *4* — бистабильность

состояниями, заключенная между двумя бифуркационными значениями параметра α, при достижении которых происходят скачкообразные переключения стационарных состояний.

Легко видеть, что если превратить один из параметров в медленную переменную таким образом, чтобы в новой системе единственное стационарное состояние находилось на неустойчивом участке нуль-изоклины $d\sigma/d\tau = 0$, то в новой — расширенной — системе возникнут автоколебания. В эксперименте эта ситуация осуществляется, например, за счет ингибирования ферментативной реакции ее продуктом. Добавим к схеме (13) образование комплексов с продуктом P и реакцию удаления P:

$$E + P \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} PE, \qquad ES + P \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} PES,$$

$$SES + P \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} PSES, \qquad P \xrightarrow{k_6} \tag{15}$$

Получим из модели (14) новую модель [1, 26]:

$$\dot{\sigma} = \alpha - \beta\sigma - \frac{\sigma}{(1 + \sigma + \gamma\sigma^2)(1 + \rho)},$$

$$\dot{\rho} = \varkappa \left[\frac{\sigma}{(1 + \sigma + \gamma\sigma^2)(1 + \rho)} - \delta\rho \right], \tag{16}$$

где $\rho = \frac{k_5 P}{k_{-5}}$, $\delta = \frac{k_6 K_m}{k_3 e}$, $\varkappa = \frac{K_m k_5}{k_{-5}}$.

Расположение нуль-изоклин на фазовой плоскости системы (16), соответствующее разным режимам, и вид автоколебаний при $\varkappa \ll 1$ показаны на рис. 1.2.

3. Наличие конкуренции за субстрат между двумя путями превращения также приводит к появлению двух устойчивых и

одного неустойчивого стационарных состояний. Простая модель предложена Ивановой [27]:

$$X_0 \longrightarrow X \longrightarrow Z, \qquad Y_0 \longrightarrow Y,$$
$$X + Y \longrightarrow P_1, \qquad Z + Y \longrightarrow P_2. \qquad (17)$$

Таким образом, неустойчивость стационарных состояний появляется за счет различных типов автокатализа, ингибирования и конкуренции за промежуточные продукты. Если в схеме присутствуют несколько потенциальных источников неустойчивости, то их совместное действие может быть как синергичным, так и антагонистическим. На основе теории графов Кларк, Вольперт и Иванова [14, 28—32] разработали эффективные методы поиска элементарных неустойчивостей стационарных состояний в достаточно сложных реакционных схемах. Эти методы особенно полезны для качественной проверки гипотетических реакционных схем, предлагаемых для объяснения механизма экспериментально наблюдаемых химических колебаний.

1.2.2. ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Проточный реактор очень удобен для экспериментов с колебательными системами. Во-первых, он позволяет осуществить строго стационарные условия и поддерживать автоколебания сколь угодно долго. Это особенно важно при исследовании бифуркационных границ, разделяющих области различных динамических режимов. Во-вторых, при конструировании новых химических осцилляторов он упрощает задачу, позволяя заменить часть химических реакций легко управляемыми процессами чисто механического ввода и удаления реагирующих соединений.

Математическая модель проточного реактора отличается от модели закрытой системы только обменными членами:

$$\dot{c}_i = \sum_{j=1}^{m} W_{ji} + \delta (c_{i0} - c_i), \qquad (18)$$

где δ — коэффициент обмена, $\delta = v/V$; v — объемная скорость протока; V — объем реактора; c_{i0} — приведенные к объему реактора исходные концентрации вводимых соединений.

Для промежуточных соединений, образующихся в ходе реакции и не вводимых извне, $c_{i0}=0$. Величины δ и c_{i0} являются удобными параметрами для управления реакцией.

1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РЕАКТОРАХ ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Экспериментальные работы, начавшиеся со случайных наблюдений колебаний скорости реакции и концентраций промежуточных продуктов, в дальнейшем велись в следующих направлениях: 1) установление механизмов, ответственных за возникновение колебаний в конкретных системах; 2) поиск новых динамических режимов путем изменения параметров системы; 3) создание новых химических осцилляторов путем эмпирических модификаций исходных химических реагентов в известных осцилляторах; 4) создание новых химических осцилляторов из исходно неколебательных реакций.

1.3.1. РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА — ЖАБОТИНСКОГО (БЖ)

Наибольшее число различных динамических режимов было получено при изучении реакций, первая из которых была открыта Белоусовым [5, 6]. Различные варианты этой реакции исследованы автором данной статьи [8]. Реакции БЖ оказались исключительно удобными для самых разных динамических экспериментов, и в настоящий момент они изучены значительно лучше других колебательных реакций.

Реакции БЖ идут в кислом водном растворе. В ходе этих реакций бромат (BrO_3^-) окисляет различные органические соединения с помощью катализатора, которым являются ионы металлов переменной валентности. Общепринятая схема химических превращений в ходе этих реакций предложена Филдом, Кёрёшом и Нойесом (ФКН) [12]. Здесь приведен модифицированный вариант этой схемы, где восстановителем служит броммалоновая кислота. Эта схема включает следующие процессы.

I. Автокаталитическое окисление ионов катализатора:

$$HBrO_3 + HBrO_2 + H^+ \rightleftharpoons HBrO_2^+ + Br\dot{O}_2 + H_2O + H^+ \qquad (19\text{-}1)$$

$$H^+ + Br\dot{O}_2 \rightleftharpoons HBrO_2^+ \qquad (19\text{-}2)$$

$$HBrO_2^+ + M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)+} + HBrO_2 \qquad (19\text{-}3)$$

II. Реакции с участием бромид-иона и бромкислородных соединений:

$$2HBrO_2 + H^+ \rightleftharpoons HBrO_3 + HOBr + H^+ \qquad (19\text{-}4)$$

$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightleftharpoons 2HOBr \qquad (19\text{-}5)$$

$$HOBr + Br^- + H^+ \rightleftharpoons Br_2 + H_2O \qquad (19\text{-}6)$$

$$HBrO_3 + Br^- + H^+ \rightleftharpoons HBrO_2 + HOBr \qquad (19\text{-}7)$$

III. Восстановление катализатора и выделение ионов бромида

$$M^{(n+1)+} + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons \dot{C}Br(COOH)_2 + M^{n+} + H^+ \qquad (19\text{-}8)$$

$$\dot{C}Br(COOH)_2 + H_2O \longrightarrow \dot{C}OH(COOH)_2 + Br^- + H^+ \qquad (19\text{-}9)$$

$$M^{(n+1)+} + \dot{C}OH(COOH)_2 \longrightarrow CO(COOH)_2 + M^{n+} + H^+ \qquad (19\text{-}10)$$

$$\dot{C}OH(COOH)_2 + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CHOH(COOH)_2 + \dot{C}Br(COOH)_2 \qquad (19\text{-}11)$$

$$M^{(n+1)+} + CHOH(COOH)_2 \rightleftharpoons \dot{C}OH(COOH)_2 + M^{n+} + H^+ \quad (19\text{-}12)$$

$$CO(COOH)_2 \longrightarrow COHCOOH + CO_2 \quad (19\text{-}13)$$

$$CHBr(COOH)_2 + H_2O \longrightarrow CHOH(COOH)_2 + Br^- + H^+ \quad (19\text{-}14)$$

IV. Бромирование восстановителя:

$$HOBr + CHBr(COOH)_2 \longrightarrow CBr_2(COOH)_2 + H_2O \quad (19\text{-}15)$$

$$Br_2 + CHBr(COOH)_2 \longrightarrow CBr_2(COOH)_2 + Br^- + H^+ \quad (19\text{-}16)$$

В результате реакций (19-5) Br^- ингибирует окисление катализатора, обрывая разветвленную цепь (19-1) — (19-3). Бромид в основном образуется в реакции (19-9), сопряженной с восстановлением катализатора. Колебательный цикл можно качественно описать следующим образом. Когда концентрация $M^{(n+1)+}$ достаточно велика, скорость производства Br^- и его концентрация также велики; цепная реакция заторможена и $[M^{(n+1)+}]$ падает, стремясь к нижнему порогу, при достижении которого концентрация $[Br^-]$ резко уменьшается, а $[HBrO_2]$ возрастает. В результате реакций (19-1) — (19-3) $[M^{(n+1)+}]$ начинает расти, стремясь к верхнему порогу, после достижения которого концентрация $[Br^-]$ резко возрастает, тормозя цепную реакцию, и цикл повторяется.

Схеме (19) соответствует система обыкновенных дифференциальных уравнений типа (9) относительно концентраций всех участвующих соединений. Эта система в предположении постоянства концентраций $HBrO_3$, $CHBr(COOH)_2$ и H^+ может быть методом квазистационарных концентраций сведена к системе 5-го порядка:

$$\begin{aligned}
\dot{X} &= -k_1h_0AX + k_{-1}U^2 + k_3U(C-Z) - k_{-3}XZ + 2k_4h_0X^2 - k_5h_0XY + k_7h_0AY,\\
\dot{Y} &= -k_5h_0XY - k_7h_0AY + qk_9R + k_{14}B,\\
\dot{Z} &= k_3U(C-Z) - k_{-3}XZ - k_8BZ + k_{-8}h_0R(C-Z),\\
\dot{U} &= 2k_1h_0AX - 2k_{-1}U^2 - k_3U(C-Z) + k_{-3}XZ,\\
\dot{R} &= k_8BZ - k_{-8}h_0R(C-Z) - k_9R,
\end{aligned} \quad (20)$$

где $X = [HBrO_2]$, $Y = [Br^-]$, $Z = [M^{(n+1)+}]$,

$U = [HBrO_2^+]$, $R = [\dot{C}Br(COOH)_2]$, $A = [HBrO_3]$, $B = [CHBr(COOH)_2]$, $C = [M^{n+}] + [M^{(n+1)+}]$,

h_0 — функция кислотности.

Стехиометрический коэффициент q, связывающий производство Br^- с восстановлением $M^{(n+1)+}$, зависит от конкуренции между $M^{(n+1)+}$ и $CHBr(COOH)_2$ за радикал $\dot{C}(OH)(COOH)_2$. Если катализатором является фенантролиновый комплекс железа $[Fe(phen)_3]$, система (20) может быть сведена к модели 3-го порядка [13]:

$$\begin{aligned}
\dot{X} &= k_1h_0AX - 2k_4h_0X^2 - k_5h_0XY + k_7h_0AY,\\
\dot{Y} &= -k_5h_0XY - k_7h_0AY + q\frac{K_8BZ}{K_9 + h_0(C-Z)} + k_{14}B,\\
\dot{Z} &= 2k_1h_0AX - \frac{K_8BZ}{K_9 + h_0(C-Z)},
\end{aligned} \quad (21)$$

где $K_8 = k_8k_9/k_{-8}$, $K_9 = k_9/k_{-8}$.

Модель (21) может быть упрощена до следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned}
\varepsilon\frac{dx}{d\tau} &= x(1-x) + \left(2q\alpha\frac{z}{1-z} + \beta\right)\frac{\mu - x}{\mu + x};\\
\frac{dz}{d\tau} &= x - \alpha\frac{z}{1-z},
\end{aligned} \quad (22)$$

где $X = \frac{k_1A}{2k_4}x$, $Z = Cz$, $t = \frac{k_4C}{k_1^2A^2h_0}\tau$, $\varepsilon = \frac{k_1A}{k_4C}$,

$\alpha = \frac{k_4K_8B}{k_1^2A^2h_0^2}$, $\beta = \frac{k_4k_{14}B}{k_1^2A^2h_0}$, $\mu = \frac{2k_4k_7}{k_1k_5}$.

Фазовая плоскость системы (22) с нуль-изоклинами и предельным циклом изображена на рис. 1.3. Рис. 1.4 показывает, что модель обеспечивает хорошее количественное соответствие с экспериментом.

До последнего времени в большинстве исследований реакций БЖ использовалась исходная модель ФКН, так называемый Орегонатор [33]:

$$\begin{aligned}
\dot{X} &= k_1HAX - 2k_4X^2 - k_5HXY + k_7H^2AY,\\
\dot{Y} &= -k_5HXY - k_7H^2AY + qk_8BZ,\\
\dot{Z} &= 2k_1HAX - k_8BZ.
\end{aligned} \quad (23)$$

Эта модель также может быть упрощена до системы второго порядка, аналогичной системе (22), и качественно ей близка. Однако в модели (23) потеряна зависимость от полной концентрации катализатора — отсутствует параметр C, а при сравнении расчетов с экспериментом во многих случаях наблюдаются расхождения в десятки раз, а иногда на несколько порядков.

Модель (22), полученная на основе модифицированного механизма ФКН, хорошо описывает автоколебания в системе с ферроиновым катализатором. В то же время математическая модель, соответствующая полной схеме ФКН, не способна количественно описать колебания в системе, где катализатором является церий. Причиной несоответствия, по-видимому, является слишком упрощенное описание кинетики производства Br^-.

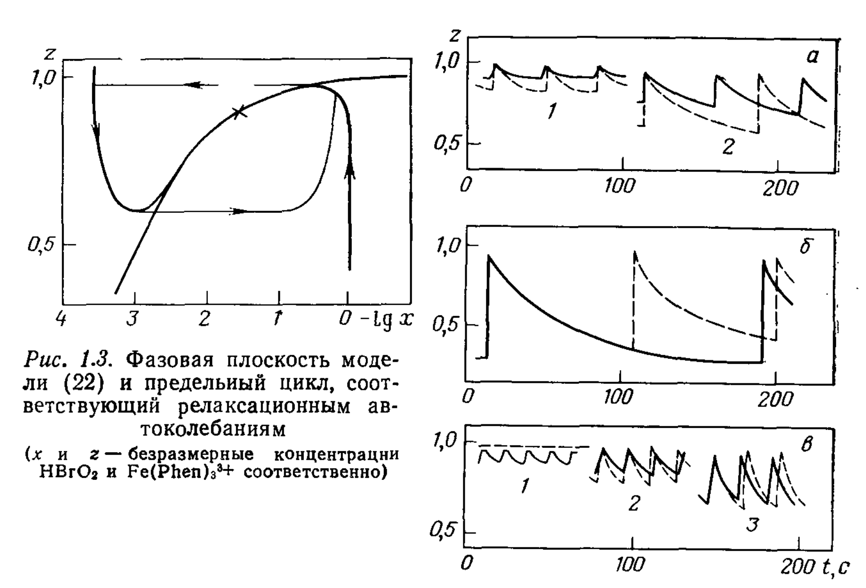


Рис. 1.3. Фазовая плоскость модели (22) и предельный цикл, соответствующий релаксационным автоколебаниям

(x и z — безразмерные концентрации $HBrO_2$ и $Fe(Phen)_3^{3+}$ соответственно)

Рис. 1.4. Теоретические и экспериментальные данные для системы бромат — ферроин — броммалоновая кислота [сплошные линии — эксперимент, штриховая линия — расчет по модели (22); z — концентрация $Fe(phen)_3^{3+}$ в долях от полной концентрации катализатора].

Исходные концентрации: $[Fe(phen)_3^{3+}]=0{,}001$ *М*; *а, б* — $[BrO_3^-]=0{,}025$ *М*; $[H_2SO_4]=1{,}25$ *М*; $[CHBr(COOH)_2]$: *а*1 — 0,05 *М*; *а*2 — 0,2 *М*; *б* — 0,4 *М*; *в* — $[BrO_3^-]=0{,}05$ *М*; $[H_2SO_4]=1{,}1$ *М*; $[CHBr(COOH)_2]$: *в*1 — 0,1 *М*; *в*2 — 0,2 *М*; *в*3 — 0,37 *М*

Тем не менее Орегонатор в разных вариантах часто используется для моделирования самых разных эффектов в реакциях БЖ.

Для исследования различных динамических режимов в реакторах полного перемешивания обычно применяют системы, где катализатором являются ионы церия, а восстановителем — малоновая или броммалоновая кислота.

При проведении реакций БЖ в закрытой системе с сильным перемешиванием автоколебания обычно наблюдаются в замкнутой области в пространстве исходных реагентов [34]. Внутри области происходят релаксационные автоколебания (рис. 1.5). Граница области имеет сложную структуру: есть зона, где наблюдаются гармонические автоколебания малой амплитуды (надкритическая бифуркация Хопфа); на других участках границы обнаружены сложные автоколебания (рис. 1.6) и жесткий срыв (субкритические бифуркации Хопфа).

Закрытая система неудобна для исследования режимов, чувствительных к небольшим изменениям параметров, из-за дрейфа последних. Поэтому стационарные режимы, возникающие под воздействием периодической внешней силы и в окрестности особенностей высокой коразмерности, где имеют место каскады бифуркаций, изучают в проточных реакторах.

Сечения параметрического пространства, показывающие зависимости от входных концентраций, приведены на рис. 1.7 и

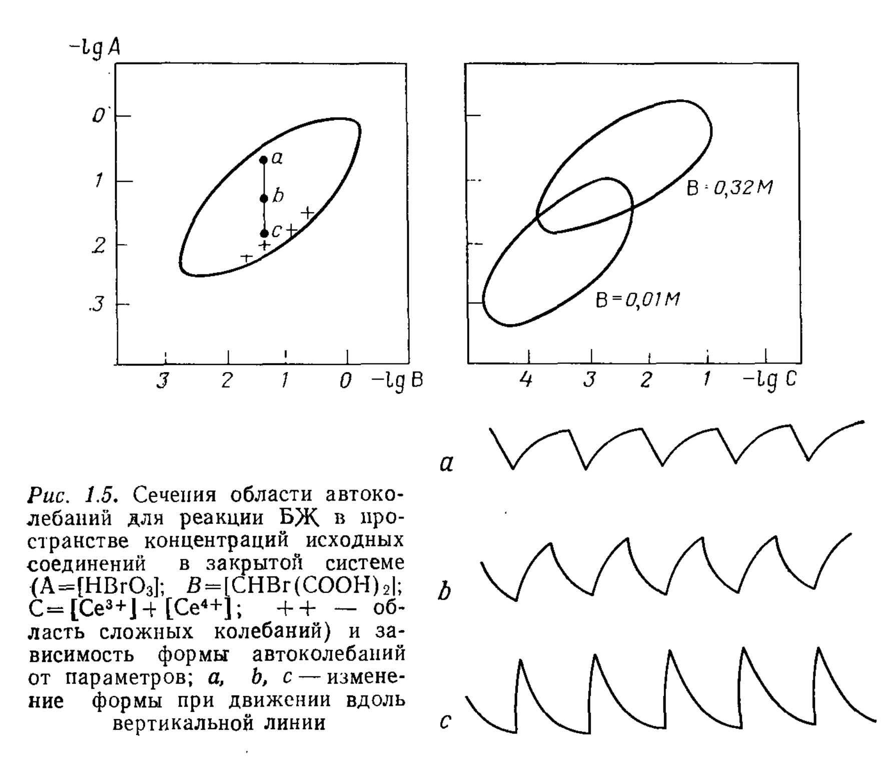


Рис. 1.5. Сечения области автоколебаний для реакции БЖ в пространстве концентраций исходных соединений в закрытой системе ($A=[HBrO_3]$; $B=[CHBr(COOH)_2]$; $C=[Ce^{3+}]+[Ce^{4+}]$; ++ — область сложных колебаний) и зависимость формы автоколебаний от параметров; *a, b, c* — изменение формы при движении вдоль вертикальной линии

1.8 [35, 36]. Крестиками показаны области, где возникают сложнопериодические колебания.

Сложные режимы колебаний, в том числе прерывистая генерация (рис. 1.9), были получены при УФ-облучении рабочего раствора [37]. Прерывистое облучение было использовано для синхронизации автоколебаний периодической внешней силой [38]. При этом были получены полосы синхронизации на трех первых гармониках собственной частоты; на границах полос наблюдались биения (рис. 1.10).

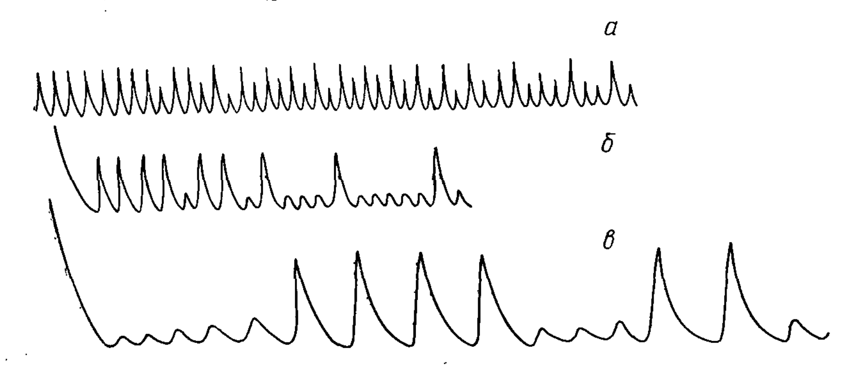


Рис. 1.6. Сложные автоколебания в реакции БЖ

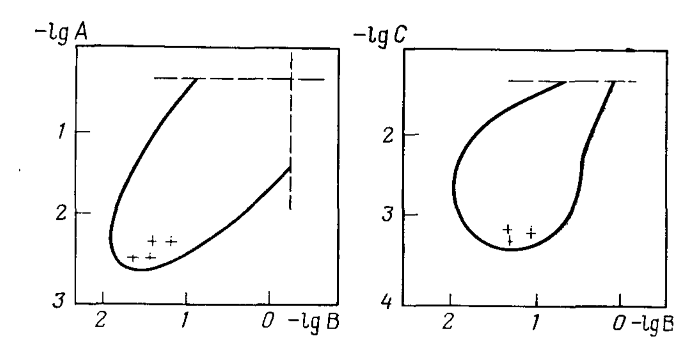


Рис. 1.7. Сечения области автоколебаний для реакции БЖ в проточном реакторе идеального перемешивания [35] (++ — область сложных колебаний)

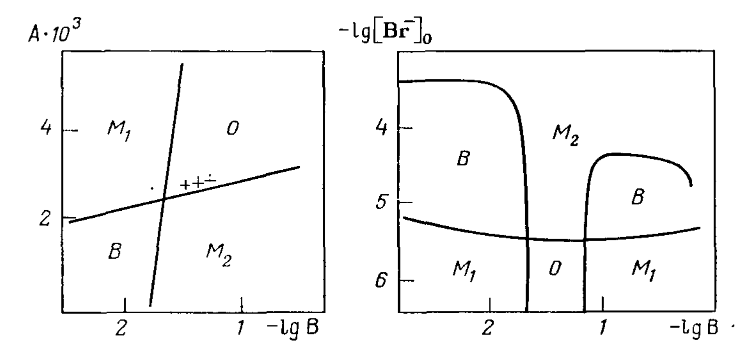


Рис. 1.8. Сечения пространства параметров реакции БЖ, показывающие взаимное расположение областей автоколебаний (О) и бистабильности (В) [36]. (M_1, M_2 — области моностабильности)

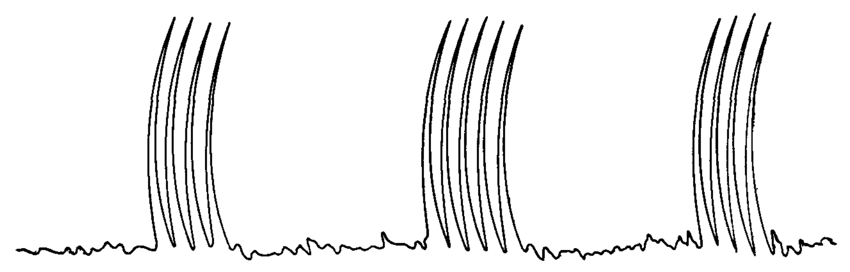


Рис. 1.9. Прерывистые автоколебания в реакции БЖ [37]

Большой интерес представляет исследование обнаруженных в проточном реакторе хаотических режимов [39, 40]. При изменении скорости протока наблюдалась последовательность периодических и непериодических режимов [41—43] (рис. 1.11). Здесь $P_1{}^0$ — простые релаксационные автоколебания большой амплитуды L, а $P_0{}^1$ — квазисинусоидальные колебания малой

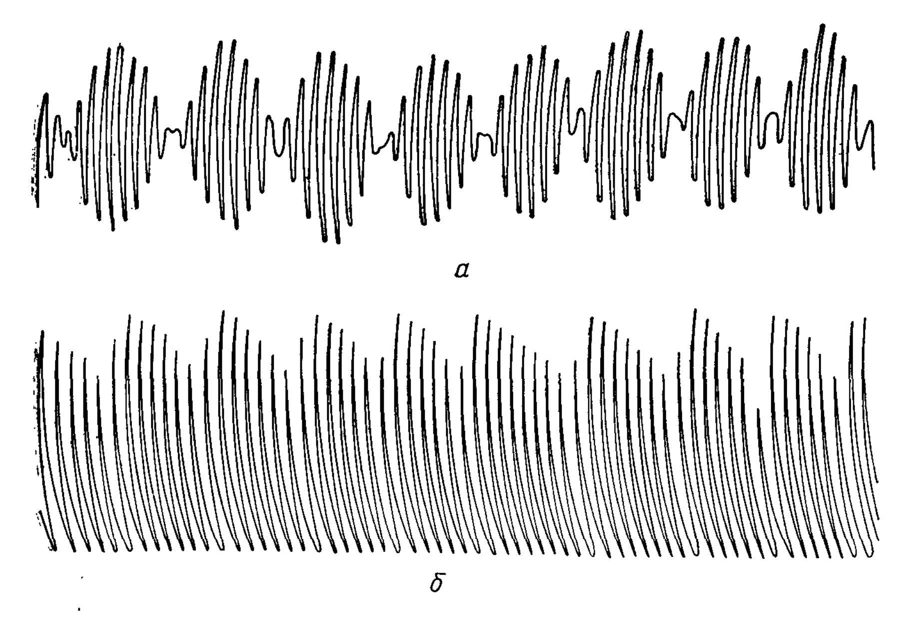


Рис. 1.10. Бения, возникающие при действии периодической внешней силы на автоколебания в реакции БЖ [38]:

а — квазигармонические колебания; *б* — релаксационные колебания

амплитуды s, с периодом T_i. $P_1{}^i$ — периодические автоколебания, где на период приходится один релаксационный цикл (L) и i — квазисинусоидальных циклов (s) ($P_1{}^i \leftrightarrow s^i L^1$).

На границах $P_1{}^i C_1{}^{i,i+1}$ и $P_1{}^i C_1{}^{i-1,i}$ наблюдаются последовательности бифуркаций удвоения, ведущие к хаосу. Внутри интервалов $C_1{}^{i,i+1}$ имеются «окна» периодических колебаний с периодами nT_i, где $n=3$, 4, 5, ..., 10. Каждое окно ограничено в сторону уменьшения δ каскадом удвоений периода, а в сторону увеличения δ режимом перемежаемости. Остальная часть $C_1{}^{i,i+1}$ заполнена режимами стохастических колебаний [43]. При определенных условиях в этой же системе появляются предельные торы [44].

При моделировании перечисленных выше динамических режимов чаще всего использовали различные варианты механизма ФКН [45]. Также применяли более феноменологические ре-

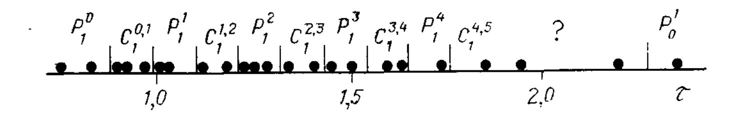


Рис. 1.11. Чередование периодических и хаотических режимов в реакции БЖ при изменении скорости протока [43]:

$\tau = V/v$ (V — объем реактора; v — скорость протока); P — периодические колебания, состоящие из одного цикла большой амплитуды и i циклов малой амплитуды; $P_0{}^1$ — периодические автоколебания малой амплитуды; $C_1{}^{i,\,i+1}$ — хаотические автоколебания

лаксационные модели с S-образной нуль-изоклиной быстрой переменной (концентрации Br^- или $HBrO_2$) для качественного, а в ряде случаев и для количественного моделирования реакций БЖ [1, 39]. Причиной сложнопериодических колебаний, по-видимому, являются медленные колебания концентраций бромпроизводных малоновой кислоты.

Ринзел и Трой получили режим пачечной генерации, заменив в модели типа (22) коэффициент q дополнительной — третьей переменной [46].

При проведении реакции окисления Ce^{3+} броматом в проточном реакторе, куда в качестве исходных реагентов вводились Ce^{3+}, бромат и бромид, Гайзелер и Фоллнер обнаружили область с двумя устойчивыми стационарными состояниями [47]. Позже Бар-Эли, анализируя соответствующую модель, предсказал, что вблизи точки сборки должна существовать малая область автоколебательного режима [48]. Это предсказание было сразу же подтверждено, и автоколебания в указанной области были обнаружены [49, 50].

Колебания зарегистрированы в очень большом числе модификаций реакции БЖ. Единственным неизменным реагентом является бромат. В качестве катализатора использовали ионы Ce, Mn, комплексы Fe, Ru, Ag, Os, Cr с бипиридилом и фенантролином, макроциклические комплексы Ni и Cu. В качестве восстановителя применяли различные соединения, содержащие группировку β-дикетона, алифатические и циклические кетоны. Автоколебания наблюдались в системах, где щавелевая или тартроновая кислота использовались для восстановления Ce^{4+}, а ацетон для удаления Br_2. Были найдены гетерогенные модификации, где Br_2 удалялся продуваемым через раствор газом.

Были обнаружены реакции, где автоколебания, имеющие тот же механизм, происходят в отсутствие ионов катализатора. Восстановителем в этом случае являются различные ароматические соединения, в основном производные фенола и анилина. Роль ионов металла, по-видимому, играют свободные радикалы восстановителя. Подробные сводки данных о различных модификациях реакций БЖ можно найти в [51, 52].

1.3.2. РЕАКЦИЯ БРЕЯ — ЛИБАВСКОГО (БЛ)

Колебания скорости выделения O_2 и концентрации I_2 в ходе катализируемого иодатом диспропорционирования пероксида водорода были описаны Бреем в 1921 г. [4]. Позже эта колебательная реакция подробно изучалась Либавским и рядом других исследователей [53—60].

Диспропорционирование H_2O_2 является результатом двух брутто-реакций:

$$5H_2O_2 + 2IO_3^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 5O_2 + 6H_2O, \qquad (24)$$

$$5H_2O_2 + I_2 \longrightarrow 2IO_3^- + 2H^+ + 4H_2O. \qquad (25)$$

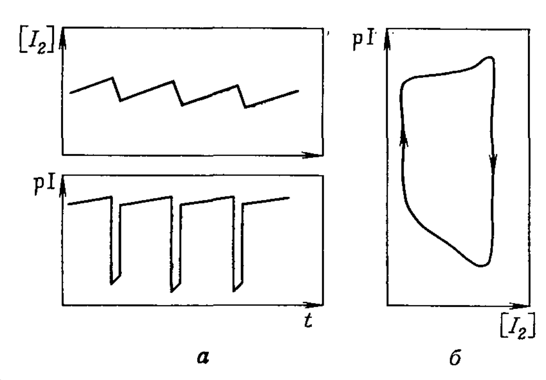


Рис. 1.12. Автоколебания в реакции Брея — Либавского:
а — колебания концентрации I_2 и потенциала иодид-чувствительного электрода (pI); *б* — проекция предельного цикла на плоскость ($[I_2]$, pI) [56]

Автоколебания наблюдаются в довольно узких пределах по концентрациям исходных реагентов: $[IO_3^-] = 0{,}05 \div 0{,}5M$, $[H_2O_2] = 0{,}1 \div 0{,}4M$, $[H^+] = 0{,}04 \div 0{,}07M$ при температуре 50 °С. Система наиболее чувствительна к изменениям pH. При относительно низкой кислотности система очень чувствительна к изменению давления O_2 и воздействию света на раствор. При $[H^+] \approx 0{,}07M$ молекулярный кислород практически не влияет на колебания [60]. В этом случае система является гомогенной без всяких оговорок.

Колебания концентрации $[I_2]$ и pI и проекция предельного цикла на плоскость ($[I_2]$, pI) показаны на рис. 1.12. Было предложено несколько моделей, описывающих колебания в этой системе [61—63]. Однако хорошего согласия с экспериментом достигнуть не удалось.

1.3.3. РЕАКЦИЯ БРИГГСА — РАУШЕРА (БР)

Скомбинировав реакции БЛ и БЖ, Бриггс и Раушер [64] получили очень эффектный химический осциллятор. Концентрации исходных реагентов H_2O_2, IO_3^-, $CH_2(COOH)_2$ и Mn^{2+}, при которых наблюдаются колебания, могут изменяться в достаточно широких пределах (в несколько раз). Реакцию обычно проводят в $0{,}053 \div 0{,}057$ M $HClO_4$. Для усиления цветового эффекта при демонстрациях добавляют 0,01% крахмала. В этом случае наблюдаются колебания окраски раствора от бесцветной к ярко-синей и обратно. Период колебаний при комнатной температуре лежит в диапазоне 10—40 с.

Можно заменить малоновую кислоту на ацетон или ацетилацетон, марганец на церий и использовать H_2SO_4, HNO_3 или H_3PO_4 вместо $HClO_4$ [65].

Была предложена базовая схема этой колебательной реакции [66]:

$$HOI + H^+ + I^- \rightleftarrows I_2 + H_2O$$
$$2H^+ + IO_3^- + I^- \longrightarrow HOIO + HOI$$
$$H_2O_2 + HOI \longrightarrow H^+ + I^- + O_2 + H_2O$$
$$2HO\dot{O} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$MnOH^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{2+} + HO\dot{O} + H_2O$$
$$CH_2(COOH)_2 + I_2 \longrightarrow CHI(COOH)_2 + H^+ + I^- \qquad (26)$$
$$HOIO + H^+ + I^- \longrightarrow 2HOI$$
$$2HOIO \longrightarrow H^+ + IO_3^- + HOI$$
$$H^+ + IO_3^- + HOIO \rightleftarrows 2I\dot{O}_2 + H_2O$$
$$Mn^{2+} + I\dot{O}_2 + H_2O \longrightarrow MnOH^{2+} + HOIO.$$

Соответствующая система уравнений была исследована численно на ЭВМ. При подходящих значениях констант скоростей было получено качественное соответствие фазовых соотношений колебаний концентраций I^- и I_2.

При проведении реакции БР в проточном реакторе был впервые продемонстрирован сложный бистабильный режим: устойчивое стационарное состояние и устойчивый предельный цикл, окружающий другое стационарное состояние [67]. Позже Буассонад и Де Кеппер, используя разработанный ими метод крестообразной диаграммы (см. ниже), получили, отправляясь от этого режима, режим пачечной генерации [15], аналогичный показанному на рис. 1.9.

1.3.4. ДРУГИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Четкие колебания были обнаружены при катализируемом ионами Co окислении молекулярным кислородом производных толуола [68] и бензальдегида [69]. Мейсон и сотр. исследовали колебания, наблюдавшиеся в ходе диспропорционирования дитионита [70, 71]. В литературе имеется много отдельных наблюдений химических колебаний в различных системах, которые, возможно, являются гомогенными. Однако они практически не исследованы, и мы не будем их перечислять.

Хорошо исследованы колебания в ряде ферментативных систем. Впервые биохимические автоколебания были обнаружены в гликолитической системе, где они возникают за счет ингибирования ключевого фермента — фосфофруктокиназы аденозинтрифосфатом и активации этого же фермента аденозинмонофосфатом. Однако экспериментальная реализация колебаний требует участия почти всех ферментов гликолитической цепи [1, 72]. Колебания в моноферментной системе были обнаружены при окислении ряда восстановителей кислородом в присутствии пероксидазы [73—76]. В этой системе автоколебания возникают за счет сочетания ферментативной реакции окисления восстановителя пероксидом водорода с цепной реакцией, в которой свободные радикалы восстановителя, реагируя с O_2, образуют H_2O_2. Схема, учитывающая оба этих процесса, позволяет получать достаточно простую математическую модель, хорошо описывающую экспериментальные данные [77].

1.3.5. СОЗДАНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Описанные выше химические осцилляторы были открыты случайно или получены из ранее известных путем эмпирических модификаций исходных реагентов. После того как основные принципы работы химического осциллятора были выяснены, естественным образом возникло желание сконструировать его *de novo* из неколебательных компонент. Ключевой стадией простейших моделей осцилляторов является автокатализ. Поэтому простейшим путем создания нового химического осциллятора казалось сочетание какой-либо автокаталитической реакции с подходящими реакциями производства предшественника автокатализатора и удаления его самого. Однако этот способ оказался весьма непростым, и только недавно с его помощью Бургер и Филду удалось создать новый осциллятор, где метиленовая синь катализирует окисление сульфида молекулярным кислородом. Колебания идут более устойчиво и в более широком диапазоне параметров, если в системе присутствует сульфит [78].

Основной причиной трудностей, возникающих при таком подходе, по-видимому, являются побочные реакции, стабилизирующие систему и предотвращающие колебания.

Ферментативные реакции отличаются очень высокой избирательностью, и в них роль неучтенных побочных реакций обычно невелика. Поэтому первая удачная попытка конструирования была проведена с помощью ферментативной системы. Напарстек и др. получили колебания, используя реакцию гидролиза этилового эфира бензоиларгинина папаином [79]. Высвобождающаяся при гидролизе α-карбоксильная группа аминокислоты имеет $pK \approx 2$, а pH-оптимум папаина примерно равен 8. Поэтому, если pH среды больше 8, гидролиз, приводящий к закислению, идет автокаталитически. В работе [79] колебания получены при внешнем $pH = 9{,}3$. К сожалению, эксперимент проводился не в реакторе идеального перемешивания, а в слое, содержащем иммобилизованный фермент, где существенную роль играла диффузия молекул субстрата и протонов. Поэтому сопоставление с моделями идеального перемешивания может быть только очень приближенным.

1.3.6. СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ТРИГГЕРОВ И ПЕРЕСТРОЙКА ИХ В ОСЦИЛЛЯТОРЫ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Рассмотренные выше системы (16) и (22) принадлежат к одному классу моделей, который наиболее широко используется при описании релаксационных нелинейных колебаний в самых различных областях науки и техники. Это обобщенный осциллятор Ван-дер-Поля — система двух уравнений с малым параметром:

$$\dot{x} = f(x, y),$$
$$\varepsilon\dot{y} = g(x, y), \qquad (27)$$

где нуль-изоклина $g(x, y) = 0$ имеет S-образную форму [1, 17, 51]. В зависимости от взаимного расположения нуль-изоклин эта система может бытъ автогенератором, генератором одиночных импульсов или триггером. Добавление третьей переменной, кинетика которой может описываться очень простым уравнением, позволяет получить предельные циклы в виде замкнутой спирали, предельные торы и странные аттракторы, т. е. получить сложнопериодические, двухчастотные и стохастические автоколебания [80]. Таким образом, модель с одной быстрой переменной, квазистационарная поверхность которой имеет S-образную форму, позволяет описать практически все режимы, наблюдавшиеся в системах идеального перемешивания.

Важным орудием исследования кинетики сложных систем является метод квазистационарных концентраций (КСК). С его помощью можно понизить порядок исходной системы и свести исходный набор констант скоростей к меньшему набору их алгебраических комбинаций. Если этим методом удается упростить модель до системы первого или второго порядка, то такую модель можно эффективно использовать для количественного анализа эксперимента и для предсказания новых эффектов.

К сожалению, в химических системах из-за большого числа бимолекулярных стадий эффективное глобальное использование метода КСК оказывается затруднительным. Однако в окрестности точек бифуркации метод КСК всегда можно применить, и при этом любая модель приводится к универсальной (нормальной) форме [24].

Это свойство было использовано Буассонадом и Де Кеппером, предложившими феноменологический метод создания новых химических осцилляторов [15], реализованный в лаборатории Эпстейна.

Обычно в произвольной точке пространства параметров химическая система находится в устойчивом стационарном (квазистационарном) состоянии. Если бы это было не так, то колебания и переключения наблюдались бы достаточно часто. При изменении параметров это состояние может потерять устойчи-

вость. Как уже говорилось, чаще всего это происходит одним из двух способов: 1) седловая бифуркация, когда один корень характеристического уравнения переходит через нуль; и 2) колебательная бифуркация, когда одна $\mathrm{Re}\lambda$ переходит через нуль.

Во втором случае в системе, как правило, сразу возникают автоколебания. Однако чаще чем колебания в химических системах наблюдаются самоускоряющиеся реакции, автокатализ, взрывы, т. е. простейшая седловая бифуркация. Это объясняется тем, что обычно в устойчивом стационарном состоянии системы все λ_i действительны и обычно сильно различаются по модулю. Таким образом, минимальное по модулю отрицательное λ_m относительно мало, и вблизи стационарного состояния система ведет себя как однокомпонентная. Действительно, часто удается описать кинетику достаточно сложных химических реакций с помощью одного дифференциального уравнения первого порядка. При потере устойчивости эта однокомпонентность, как правило, сохраняется. Это и является причиной того, что «взрывы» наблюдаются чаще, чем колебания.

В окрестности седловой бифуркации динамика описывается одним уравнением:

$$\dot{y} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \cdots \qquad (28)$$
$$\varepsilon_1 \equiv \lambda_m, \qquad |\varepsilon_0| \approx \varepsilon_1^2.$$

В реальной химической системе после седловой бифуркации должно установиться новое конечное стационарное состояние. Если после этого начать изменять параметр в обратном направлении, то обычно наблюдается гистерезис.

Достаточно часто путем поиска в пространстве параметров удается отыскать точку, где уравнение (28) имеет вид

$$\dot{y} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 y + a_3 y^3. \qquad (29)$$

Если, двигаясь по другому параметру в окрестности этой точки, можно найти область, где еще одна компонента станет медленной, то в этом случае возможно появление колебательной бифуркации [15]:

$$\dot{y} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 y - y^3 - z,$$
$$\dot{z} = \varkappa(y - z). \qquad (30)$$

Колебательная бифуркация возникает в (30) при $\varkappa < \varepsilon_1$ (рис. 1.13).

Из рис. 1.13 видно, что правее точки $\varepsilon_1 = 1$ расположена узкая зона, где бистабильность и колебания сосуществуют. Следовательно, введя еще одну медленную переменную, можно получить сложные предельные циклы, предельные торы и странные аттракторы.

Обычно химическая система имеет достаточное количество управляемых параметров. Поэтому после первой потери устой-

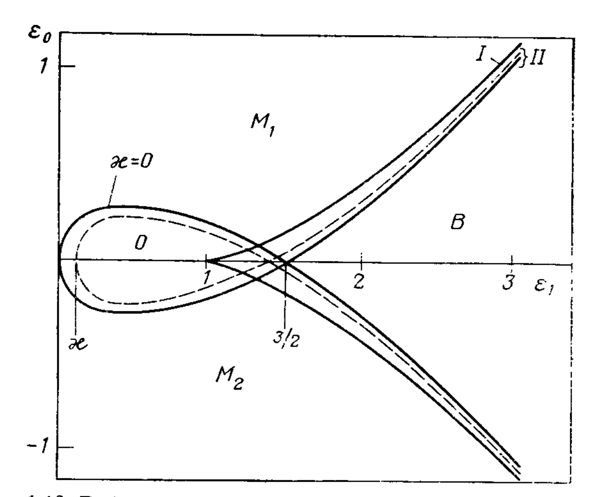


Рис. 1.13. Бифуркационная диаграмма системы уравнений (30):

I — линия седловой бифуркации ($\lambda=0$); II — линии колебательной бифуркации ($\mathrm{Re}\lambda=0$); *O* — область автоколебаний около единственного стационарного состояния; *B* — область бистабильности; M_1 и M_2 — области с единственным устойчивым стационарным состоянием (внутри области *B* между линиями I и II существует область сложных режимов, где бистабильность и автоколебания сосуществуют и могут иметь место три предельных цикла)

чивости стационарного состояния часто удается достичь окрестности критической точки с высоким вырождением, где наблюдается большое разнообразие динамических режимов. Естественно, что при этом динамическое поведение различных по химической и физической природе систем качественно совпадает.

Наоборот, если двигаться по параметру достаточно крупным шагом и пренебречь тонкой структурой параметрической диаграммы в окрестности особых точек бифуркационных линий $\lambda=0$ и $\mathrm{Re}\lambda=0$, можно получить грубую крестообразную диаграмму (см. рис. 1.8), которая является рабочим инструментом при создании химических осцилляторов.

В экспериментальном плане конструирование осцилляторов началось с создания в проточном реакторе химических триггеров на базе так называемых «часовых» реакций. Эти реакции были открыты давно, самая известная из них — реакция Ландольта — окисление арсенита иодатом. В таких реакциях после смешения реагентов наблюдается длительный лаг-период, после которого скорость реакции резко возрастает и продукт появляется в значительном количестве. Буассонад показал, что при проведении автокаталитической реакции в проточном реакторе можно получить бистабильность [81]. Самоускорение может быть также результатом удаления в ходе реакции ингибитора, присутствующего в исходном растворе. Пример биохимического триггера, основанного на субстратном угнетении, был приведен в разд. 1.2.1.

Таким образом, во многих случаях проведение самоускоряющейся реакции в проточном реакторе может при подходящей скорости протока обеспечить существование двух устойчивых стационарных состояний.

В эксперименте химические триггеры были получены при окислении щавелевой кислоты перманганатом [82], арсенита иодатом [83], при окислении хлоритом иодида [84] и тиосульфата, броматом иодида, азотной кислотой — ионов Fe^{2+}, сульфита, тиоцианата и мочевины [85].

После получения бистабильного режима определялись границы области его существования в пространстве управляемых параметров: концентраций исходных реагентов, скорости протока, pH, температуры. При движении в плоскости двух параметров можно было выбрать направление, ведущее к точке сборки (перекреста). Если удавалось достичь этой точки, то в ряде случаев при изменении параметров в ее окрестности возникали автоколебания. На рис. 1.14 показана параметрическая плоскость системы хлорит — иодид [84]:

$$ClO_2^- + 4I^- + 4H^+ \longrightarrow Cl^- + 2I_2 + H_2O. \qquad (31)$$

Это один из минимальных по числу исходных реагентов осцилляторов. Другая минимальная система представляет собой реакцию окисления I^- броматом [86]. В этих системах, помимо бистабильности и автоколебаний, можно найти область, где имеется сложная бистабильность: устойчивое стационарное состояние и предельный цикл, окружающий другое стационарное состояние.

В тех случаях, когда исходный химический триггер не удавалось превратить в осциллятор изменением параметров, в систему вводился дополнительный исходный реагент. Именно так

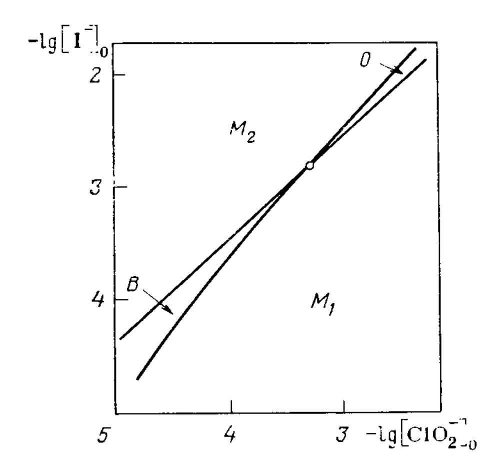


Рис. 1.14. Параметрическая плоскость минимального проточного химического осциллятора хлорит — иодид [84]:

($[I^-]_0$, $[ClO_2^-]_0$ — внешние концентрации исходных реагентов; области: *O* — колебания; *B* — бистабильность; M_1 и M_2 — моностабильность)

был получен первый из осцилляторов, созданных этим методом, где исходными реагентами являются хлорит, иодат и арсенит [87].

В этих колебательных системах наблюдались различные сложные динамические режимы: сложнопериодические и хаотические колебания, тристабильность, биритмичность (наличие двух устойчивых предельных циклов) и т. д. [88].

В ряде случаев дальнейшая эмпирическая модификация путем добавления дополнительных реагентов позволяла получить осцилляторы, работающие в закрытой системе. К ним относятся, например, системы, содержащие: 1) хлорид, иодид и малоновую кислоту; 2) хлорит, иодат и тиосульфат [89].

Следует отметить, что изучение детального химического механизма этих осцилляторов ничуть не легче, чем исследование механизма случайно обнаруженных колебательных реакций. К настоящему времени только для минимального хлорит-иодидного осциллятора предложена схема из 13 стадий, расчеты по которой дают неплохое соответствие с экспериментом [90].

1.4. АВТОВОЛНЫ В РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ СИСТЕМАХ

Если исследование систем идеального перемешивания показало, что по богатству динамического поведения гомогенные химические системы не уступают никаким другим, то при изучении реакционно-диффузионной системы были открыты новые типы самоподдерживающихся нелинейных волн, которые затем были обнаружены в системах иной физической природы.

Реакционно-диффузионная система — активная химическая среда, представляющая собой раствор, в котором идет автоколебательная или триггерная реакция и в котором связь между отдельными элементами объема осуществляется с помощью молекулярной диффузии. Для предотвращения конвекции используются различные приемы. Большинство экспериментов было проведено в практически двумерных системах — очень тонких слоях жидкости. В ряде случаев реакцию проводили в инертных пористых фильтрах или в инертном геле.

Их математическими моделями являются системы квазилинейных параболических уравнений, отличающихся от уравнений (3) наличием диффузионных членов:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{m} W_{ji} + D_i \Delta c_i. \qquad (32)$$

Обычно концентрации реагирующих соединений малы, а исходные реагенты распределены в пространстве равномерно, поэтому матрица коэффициентов диффузии диагональна.

1.4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В противоположность сосредоточенным системам в начале 60-х годов теория реакционно-диффузионных систем была практически не разработана. Было хорошо исследовано распространение волны переброса в однокомпонентной бистабильной среде [91, 92] и была известна работа Тьюринга о возникновении диффузионной неустойчивости в химической системе [7]. Даже распространение одиночного импульса не было достаточно изучено на качественном уровне. Поэтому интерес представляла прежде всего качественная сторона — выяснение типов решений, которые могут осуществляться в таких системах. Такой анализ может быть проведен в достаточно общем виде в окрестности точек бифуркации.

Аналитические исследования вида и устойчивости автоволновых решений были проведены в окрестности мягкой потери устойчивости однородного стационарного состояния. Если представить отклонение от этого состояния в виде синусоидальной моды

$$c = u \exp(\Omega t + ikx), \qquad (33)$$

то неустойчивость может иметь седловой (Ω — действительное число) и колебательный характер ($\Omega = \alpha \pm i\omega$). Кроме того, неустойчивость может возникать при $k=0$ — длинноволновая бифуркация, или при $k_c \neq 0$ — коротковолновый случай (рис. 1.15). Мы коснемся трех случаев из четырех.

1. Апериодическая коротковолновая неустойчивость (бифуркация Тьюринга). Поведение системы может быть описано обобщенным уравнением Гинзбурга — Ландау для комплексной амплитуды неустойчивых мод [51, 93]:

$$u_t = u + \Delta u - |u|^2 u, \qquad (34)$$

устойчивыми решениями которого являются стационарные периодические профили. Амплитуда первой гармоники полного решения пропорциональна квадратному корню из отклонения

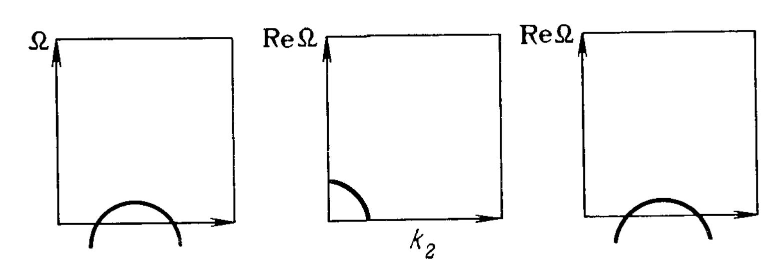


Рис. 1.15. Вид дисперсионных кривых после прохождения точки потери устойчивости однородного стационарного состояния (Ω — характеристическое число; k — волновое число):

а — коротковолновая апериодическая неустойчивость; *б* — длинноволновая колебательная неустойчивость; *в* — коротковолновая колебательная неустойчивость

параметра от его критического значения:

$$u = a\sqrt{Q}\exp(ikx) + \cdots$$
$$Q = \varkappa^2 - (1 - k^2/k_c^2)^2. \quad (35)$$

Следует еще раз отметить, что структуры Тьюринга до сих пор экспериментально в реакционно-дуффузионных системах не наблюдали.

2. Длинноволновая колебательная бифуркация. Описывается уравнением Гинзбурга — Ландау с комплексными параметрами [51, 93]:

$$u_t = u + (1 + i\beta)\Delta u - (1 - i\alpha)|u|^2 u. \quad (36)$$

Основными устойчивыми решениями являются бегущие волны:

$$u = a\sqrt{1 - k^2}\exp[i(\alpha + \beta)k^2 t + ikx] + \cdots \quad (37)$$

Кроме того, в модели (36) могут быть получены ведущие центры в виде разбегающихся волн (37) [94]. Для двумерной среды было исследовано решение в виде спиральной волны, имеющей при $r \longrightarrow \infty$ вид архимедовой спирали [95]:

$$u = a\sqrt{1 - k^2}\exp\{i[kr - (\alpha + \beta)k^2 t + N\varphi]\} + \cdots \quad (38)$$

(где N — топологический заряд).

3. Коротковолновая колебательная бифуркация. Для ее появления реакционно-диффузионные системы должны иметь не менее трех компонент. Соответствующее уравнение Гинзбурга — Ландау имеет вид [96]

$$u_t = -u - (2 + \lambda^2)\Delta u - \Delta^2 u + i\beta(u + \Delta u) - (1 - i\alpha)|u|^2 u. \quad (39)$$

В этом случае решениями являются волны, моделированные по амплитуде и фазе:

$$u = \exp(i\varphi)[a\sin(x + \delta) + ib\cos(x + \delta)] + \cdots \quad (40)$$

где $\varphi = kx + \omega t$, $\delta = qx + \theta t$,

медленно меняющиеся по координате фазы ($k \ll 1$, $q \ll 1$). Частными случаями этих решений являются немодулированные и амплитудно-модулированные бегущие волны и стоячие волны. Последние наблюдались экспериментально в виде пульсаций фронта горения или детонации [97, 98]. Модулированные и стоячие волны до сих пор не обнаружены в гомогенных реакционно-диффузионных системах.

Все богатство качественного поведения динамических систем, по-видимому, может быть выявлено анализом вблизи бифуркационных состояний. Однако сопоставление теории и эксперимента часто требует анализа вдали от критических точек. Во-первых, область, в которой применимы методы теории бифуркаций, может быть очень узкой в пространстве реальных параметров. Во-вторых, автоволновый характер квазигармонических решений проявляется в полной мере только в неограниченных средах,

а переходные процессы в таких системах весьма продолжительны по сравнению с характерными временами самих автоволн. В то же время в релаксационных системах параметры автоволн перестают зависеть от размеров среды, когда последние по порядку величины сравнимы с длиной волны, а переходные процессы короче главных периодов колебаний.

Распространение одиночной волны распространяющейся автокаталитической реакции описано Колмогоровым, Петровским и Пискуновым (КПП) [91] и Зельдовичем и Франк-Каменецким [92] с помощью одного скалярного уравнения:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = f(c) + D\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2}, \quad (41)$$

которому в движущейся системе координат ($\tau = t - \xi/v$) соответствует обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{D}{v^2}\ddot{c} - \dot{c} + f(c) = 0. \quad (42)$$

Фронту волны соответствует особое решение уравнения (42) — сепаратриса, идущая из седла в другую, особую точку — седло или узел. Если система является химическим триггером (уравнение $f(c) = 0$ имеет три корня, причем среднее стационарное состояние неустойчиво), то возможно единственное устойчивое волновое решение с характерной скоростью.

При исследовании бегущих импульсов и периодических волн обычно используется уже упоминавшаяся S-модель с учетом диффузии:

$$\partial x/\partial t = f(x, y) + D_x \Delta x,$$
$$\partial y/\partial t = \frac{1}{\varepsilon} g(x, y) + D_y \Delta y. \quad (43)$$

Простейшим решением этой модели является стационарный бегущий импульс, которому в фазовом пространстве системы уравнений относительно движущейся координаты ($\eta = \xi - vt$) отвечает замкнутая траектория, проходящая через особую точку седлового типа. Обычно существует несколько таких траекторий и соответственно несколько разных импульсов (рис. 1.16) [51, 80].

Если в системе существуют одиночные импульсы, то всегда могут распространяться периодические бегущие волны. Им соответствуют предельные циклы, рождающиеся из двоякоасимптотической траектории импульса при изменении параметра v. Обычно скорость периодических волн падает с уменьшением их периода. Ниже определенного периода стационарное распространение простых периодических волн невозможно. Тогда, как показывает анализ, появляются сложно-периодические режимы. Все эти результаты, а также характер переходных процессов хорошо согласуются с экспериментальными данными. В прин-

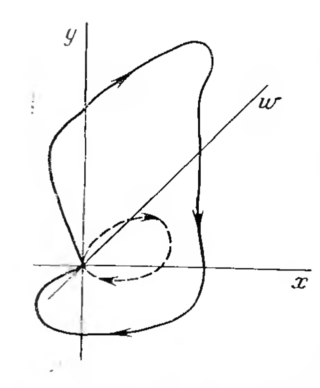


Рис. 1.16. Траектории, соответствующие бегущему импульсу, в фазовом пространстве модели (43), записанной относительно движущейся координаты

ципе в системах типа (43) возможно распространение стохастических волн.

Ведущие центры, полученные в модели (43), в однородной среде оказались неустойчивыми [99, 100]. Пространственная неоднородность по параметру легко порождает устойчивый гетерогенный ведущий центр — пейсмейкер. Замена параметра на медленную переменную, подходящим образом связанную с быстрыми, обеспечивает существование устойчивого ведущего центра в трехкомпонентной однородной системе [99]. Решения модели (43) в виде спиральных волн были получены и исследованы как аналитически, так и с помощью ЭВМ [100, 101].

Если суммировать результаты теоретических работ по реакционно-диффузионным системам, то за последнее десятилетие были созданы методы решения слабо нелинейных и резко релаксационных систем, являющиеся обобщениями соответствующих классических методов теории колебаний. Разработаны методы оценки устойчивости полученных решений.

Помимо качественного воспроизведения известных из эксперимента режимов, получены автоволновые решения, пока не наблюдавшиеся в реакционно-диффузионных средах. К ним относятся стационарные концентрационные профили, стоячие, модулированные бегущие и стохастические волны.

Обнаружение этих типов автоволн является ближайшей задачей экспериментаторов.

1.4.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АВТОВОЛН

В прошлом эксперименты в этой области всегда опережали теорию. Прохождение волны окисления при восстановлении перманганата было описано Лютером и Сребницким в самом начале XX века [1], а полноценная теория распространения одиночного фронта была создана в 1937 г. [91]. Волна, распространяющаяся при окислении арсенита иодатом, была обнаружена в 1955 г. [102], а теоретический анализ (с помощью модели типа КПП) был сделан лишь в 1982 г. [66].

Большинство экспериментов по химическим волнам было проведено в системах БЖ. Все пространственные структуры, наблюдавшиеся в этих системах, состоят из бегущих волн. В частности, легко получить одиночные и периодические бегущие волны, распространяющиеся от водителей ритма [103, 104]. Последними могут быть внешние источники или стацио-

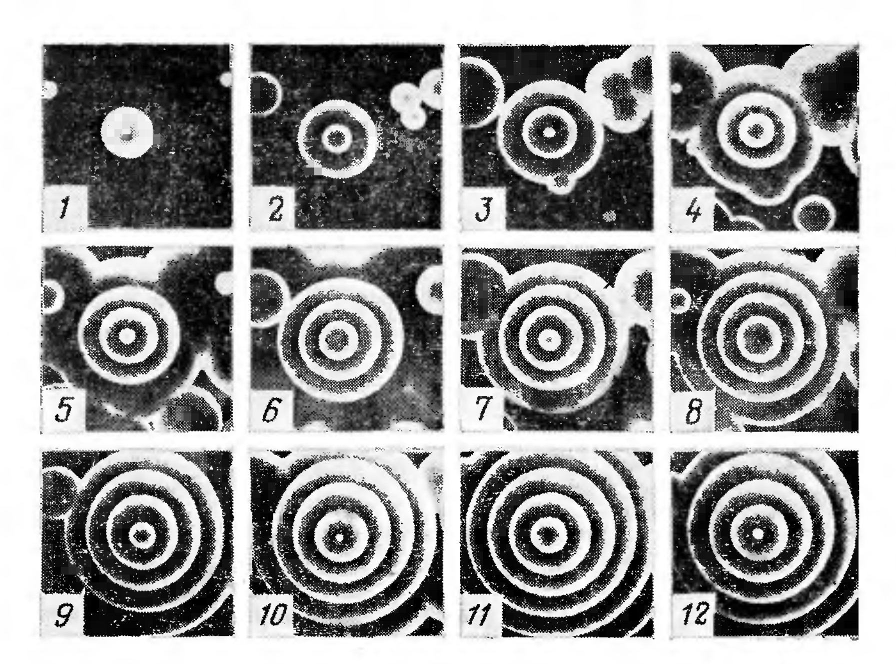


Рис. 1.17. Концентрические бегущие волны, распространяющиеся от ведущего центра в реакционно-диффузионной системе БЖ [106]

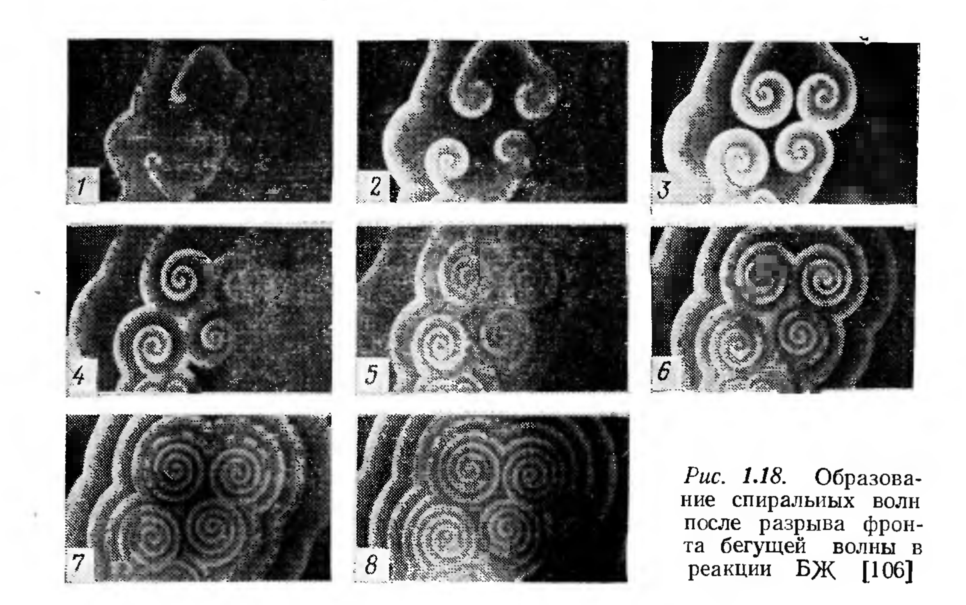


Рис. 1.18. Образование спиральных волн после разрыва фронта бегущей волны в реакции БЖ [106]

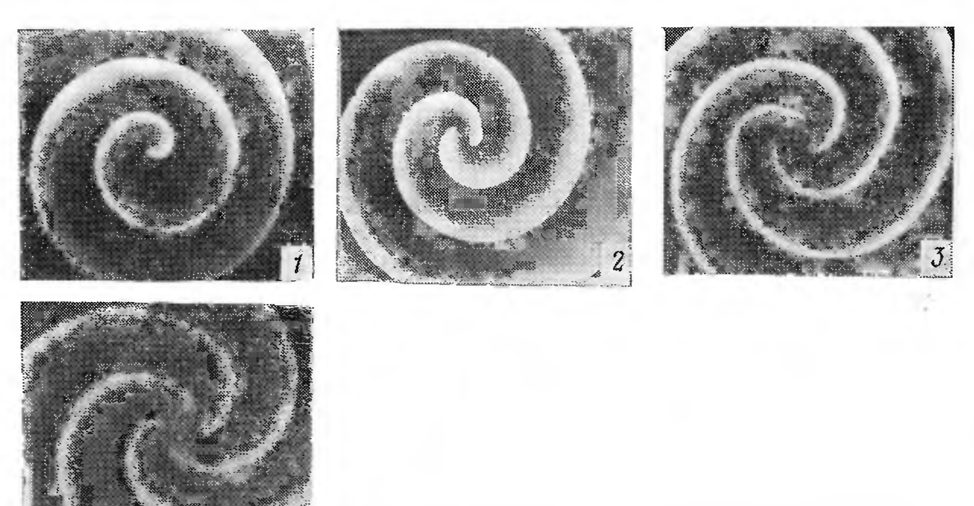


Рис. 1.19. Спиральные волны с различным числом ветвей в реакции БЖ [107]

нарные неоднородности в среде [10]. Было показано, что при определенных начальных условиях в исходно однородной среде могут возникать ведущие центры — точечные источники возбуждения с повышенной частотой, генерирующие периодические бегущие волны (рис. 1.17) [1, 105, 106]. При разрыве фронта бегущей волны в двумерной среде возникают спиральные волны (рис. 1.18) [104, 106]. Специальным приемом можно получить многозаходные спиральные волны (рис. 1.19) [107]. Закручивание свободного края двумерного волнового фронта, распространяющегося в трехмерной среде, ведет к образованию волновых рулонов [108, 109] (рис. 1.20).

Скорость распространения волн в БЖ-системе равна примерно 0,01 см/с. Максимальную скорость имеют одиночные плоские волны. Скорость периодических бегущих волн падает с уменьшением периода из-за рефрактерности. Существует минимальный период, ниже которого стационарное распространение периодических волн невозможно: возникают колебания скорости фронта, выпадения импульсов и т. д. Волновые фронты с конечной кривизной распространяются медленнее плоских. Существует максимальная кривизна фронта, выше которой стационарное распространение невозможно. При столкновении волн происходит аннигиляция (см. рис. 1.17 и 1.18). Точка столкновения двух периодических последовательностей волн, находящаяся на

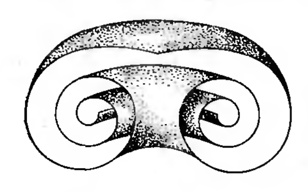


Рис. 1.20. Схематическое изображение разреза рулонной волны

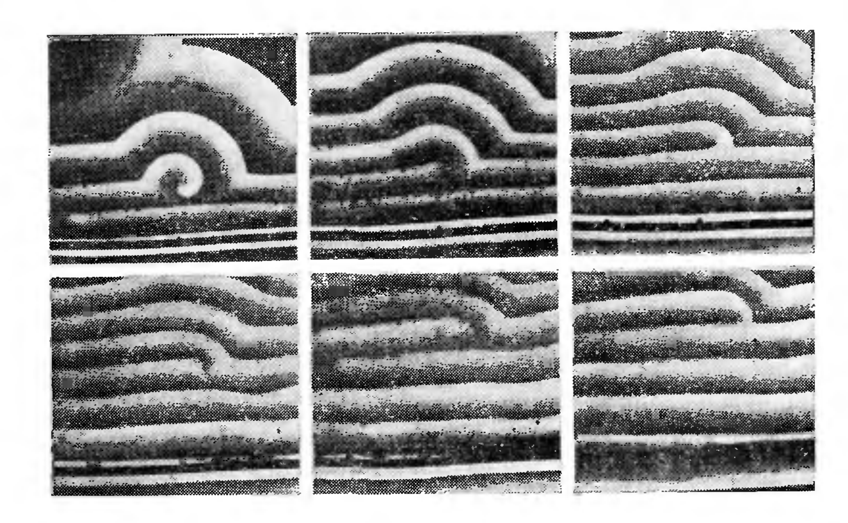


Рис. 1.21. Дрейф разрыва волнового фронта под действием плоских волн с малым периодом следования в реакции БЖ [110]

прямой, соединяющей два ведущих центра, движется по направлению к источнику с большим периодом со средней скоростью

$$v = V\,(T_2 - T_1)/(T_2 + T_1),$$

где V — скорость волны; $T_2 > T_1$ — периоды источников.

В двумерной среде при столкновении периодических плоских волн со спиральной волной большего периода спиральная волна постепенно уничтожается. При этом породивший ее разрыв не исчезает, а дрейфует под действием периодических волн (рис. 1.21). Если периодические плоские волны исчезают раньше, чем разрыв достигнет границы среды, то спиральная волна восстанавливается [110].

* * *

Автоколебания и автоволны в химических системах вначале привлекли внимание как образцы контринтуитивной самоорганизации в исходно однородной среде. Довольно много времени понадобилось, чтобы стало привычным представление о макроскопической упорядоченности, элементы симметрии которой отсутствуют на микроскопическом уровне. Затем стали понятны особенности реакционных механизмов, порождающих колебания, а сами они заняли свое место в ряду однотипных явлений, возникающих в сильно неравновесных системах с диссипацией. Стало ясно, за счет каких комбинаций элементарных стадий может возникнуть первая неустойчивость и как нужно двигать-

ся в пространстве параметров, чтобы достичь следующих бифуркаций и получить новые режимы.

Какую же роль может играть исследование этих явлений в будущем? Во-первых, химические активные среды являются весьма удобным объектом для проверки теоретических работ по автоволнам. Помимо чисто научного интереса, такие исследования важны для анализа механизмов и разработки методов борьбы с сердечными аритмиями, эпилепсией и рядом других заболеваний. Во-вторых, эти исследования нужны для обеспечения устойчивости работы химических, биохимических и ферментативных реакторов. Как следует из самой природы бифуркаций, они связаны с экстремумами определенных функций, и часто возникновение неустойчивости является следствием процесса оптимизации работы реактора.

Работа химических реакторов в колебательных и других нестационарных режимах часто может давать существенный выигрыш. Подобные режимы уже использовались на практике в отдельных случаях, однако их широкое применение — дело будущего.

1.5. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Жаботинский А. М.** Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
2. **Lotka A. J.**//J. Phys. Chem. 1910. V. 14. N 1. P. 271—275.
3. **Lotka A. J.**//J. Am. Chem. Soc. 1920. V. 42. N 8. P. 1595—1599.
4. **Bray W. C.**//Ibid. 1921. V. 43. N 6. P. 1262—1267.
5. **Белоусов Б. П.** Автоволновые процессы в системах с диффузией./Под ред. М. Т. Греховой. Горький: ИПФ АН СССР, 1981. С. 176—186.
6. **Белоусов Б. П.**//Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г./Под ред. А. В. Лебединского. М.: Медгиз, 1959. С. 145—147.
7. **Turing A. M.**//Philos. Trans. Roy. Soc. 1952. Ser. B. V. 237. N 1. P. 37—72.
8. **Жаботинский А. М.** Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 2. С. 392—395.
9. **Гленсдорф П., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1973. 280 с.
10. **Жаботинский А. М.** Исследование автоколебательных химических реакций в гомогенной жидкой среде. Канд. дис., М., ИБФ АН СССР, 1964.
11. **Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M.**// Nature. 1970. V. 225. N 5232. P. 535—537.
12. **Field R. J., Körös E., Noyes R. M.**//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. N 25. P. 8649—8664.
13. **Rovinsky A. B., Zhabotinsky A. M.**// J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 25. P. 6081—6084.
14. **Clarke B. L.**//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N 4. P. 1481—1492.
15. **Boissonade J., De Kepper P.**//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 5. P. 501—506.
16. **Эпстейн И. Р., Кастин К., Де Кеппер П., Орбан М.** В мире науки. 1983. № 5. С. 72—81.
17. **Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э.** Теория колебаний. 2-е изд. М. ГИФМЛ. 1959. 915 с.
18. Странные аттракторы. Сб. статей. Пер. с англ./Под ред. Я. Г. Синая и Л. П. Шильникова. М.: Мир, 1981. 253 с. (Математика. Новое в зарубежной науке. Вып. 22).
19. **Заславский Г. М.** Стохастичность динамических систем. М.: Наука, ГРФМЛ, 1984. 271 с.
20. **Зельдович Я. Б.**//ЖФХ. 1938. Т. 11. № 5. С. 685—687.
21. **Корзухин М. Д.**//Колебательные процессы в биологических и химических системах/Под ред. Г. М. Франка. М.: Наука, 1967. С. 231—242.
22. **Корзухин М. Д.**//Там же. С. 242—251.
23. **Арнольд В. И.** Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, ГРФМЛ. 1971. 240 с.
24. **Арнольд В. И.** Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, ГРФМЛ. 1978. 304 с.
25. **Сельков Е. Е.**//Моделирование в биологии и медицине. Киев: Наукова думка. 1965. С. 106—107.
26. **Сельков Е. Е.**//Колебательные процессы в биологических и химических системах. Под ред. Г. М. Франка. М.: Наука, 1967. С. 93—112.
27. **Иванова А. Н.** Докт. дисс. Критические явления в сложных химических системах. Черноголовка, ОИХФ, 1984.
28. **Clarke B. L.**//Adv. Chem. Phys. 1980. V. 43. P. 1—215.
29. **Вольперт А. И.** Матем. сб. 1972. Т. 88. № 4. С. 578—588.
30. **Иванова А. Н.**//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1019—1023.
31. **Иванова А. Н.**//Там же. С. 1024—1028.
32. **Иванова А. Н., Тарнопольский Б. Л.**//Там же. № 6. С. 1541—1548.
33. Oacillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field and M. Burger. N. Y., J. Wiley, 1985. 681 p.
34. **Вавилин В. А., Жаботинский А. М., Крупянко В. И.**//Колебательные процессы в биологических и химических системах/ Под ред. Г. М. Франка. М.: Наука, 1967. С. 199—206.
35. **De Kepper P., Rossi A., Pacault A.**//Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. 1976. Ser. C. V. 283. N 10. P. 371—375.
36. **De Kepper P., Boissonade J.**//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 1. P. 189—195.
37. **Вавилин В. А., Жаботинский А. М., Заикин А. Н.**//Ж. физ. хим. 1968. Т. 42. № 12. С. 3091—3094.
38. **Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M.**// Biological and Biochemical Oscillators/Ed. by B. Chance. N. Y.: Acad. Press., 1973. P. 81—88.
39. **Schmitz R. A., Graziani K. R., Hudson J. L.**//J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 7. P. 3040—3044.
40. **Rössler O., Wegmann K.**//Nature. 1978. V. 271. N 5640. P. 89—90.
41. **Hudson J. L., Hart M., Marinko D.**//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 4. P. 1601—1606.
42. **Vidal C. e. a.**//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1980. V. 357. N P. 377.
43. **Swinney H. L.**//Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems/Ed. by C. Vidal and A. Pacault. Berlin: Springer. 1984. P. 124—140.
44. **Roux J. C., Rossi A.**//Ibid. P. 141—145.
45. **Tyson J. J.**//Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field and M. Burger. N. Y.: J. Wiley. 1985. P. 93—144.
46. **Troy W. C.**//Ibid. P. 145—170.
47. **Geiseler W., Föllner H. H.**//Biophys. Chem. 1977. V. 6. N 1. P. 107—115.
48. **Bar-Eli K.**//Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics/Ed. by C. Vidal, A. Pacault. Berlin: Springer, 1981. P. 228—239.
49. **Geiseler W.**//Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 721.
50. **Orban M., Kepper P., Epstein I. R.**// J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2657—2658.
51. **Полак Л. С., Михайлов А. С.** Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 287 с.
52. **Field R. J.**//Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field, M. Burger. N. Y.: Wiley, 1985. P. 55—92.
53. **Bray W. C., Liebhafsky H. A.**//J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. N 1. P. 38—44.
54. **Woodson J. H., Liebhafsky H. A.** Nature. 1969. V. 224. N 5220. P. 690.
55. **Matsuzaki I., Woodson J. H., Liebhafsky H. A.** Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. N 10. P. 3317.
56. **Вавилин В. А., Жаботинский А. М., Заикин А. Н.**//ЖФХ. 1970. Т. 44. № 5. С. 1345—1346.
57. **Liebhafsky H. A., Wu L. S.**//J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. N 23. P. 7180—7187.

58. Sharma K. R., Noyes R. M.//Ibid. 1975. V. 97. N 1. P. 202—204.
59. Sharma K. R., Noyes R. M.//Ibid. 1976. V. 98. N 15. P. 4345—4361.
60. Odutola J. A., Bohlander C. A., Noyes R. M.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 5. P. 818—824.
61. Schmitz G., Rooze H.//Synergetics. Far from Equilibrium./Ed. by A. Pacault, C. Vidal. Berlin: Springer, 1979. P. 51—56.
62. Edelson D., Noyes R. M.//J. Phys. Chem. 1979. V. 83. N 2. P. 212—220.
63. Петренко О. Е., Гринчук А. В.// Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 22—25.
64. Briggs T. S., Rauscher W. C.//J. Chem. Educ. 1973. V. 50. N 7. P. 496.
65. Cooke D. O.//React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 4. N 3. P. 329—336.
66. Furrow S. D.//Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field, M. Burger. N. Y.: Wiley, 1985. P. 171—192.
67. De Kepper P., Pacault A., Rossi A.//Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1976. Ser. C. V. 282. N 2. P. 199.
68. Ogata J., Morimoto T.//J. Chem. Soc. 1969. Ser. B. N 1. P. 74—76.
69. Jensen J. H.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. N 9. P. 2639—2641.
70. Bischoff J. R., Mason D. M.// Chem. Eng. Sci. 1968. V. 23. N 5. P. 447—450.
71. Corbet A. B., Mason D. M.//Kinetics of Physicochemical Oscillations. V. 1/Ed. by U. F. Franck. Aachen: DBPC, 1979. P. 151—160.
72. Schelenberger W., Eschrich K., Hofmann E.//Biochim. Biophys. Acta. 1984. V. 43. N 2. P. 227—231.
73. Yamazaki I., Yokota K., Nakajima R.//Biochem. Biophys. Res. Comm. 1965. V. 21. N 6. P. 582—586.
74. Degn H.//Biochim. Biophys. Acta. 1969. V. 180. N 1. P. 271—290.
75. Yamazaki I., Yokota K.//Mol. Cell Biochem. 1973. V. 2. N 1. P. 39—52.
76. Olsen L. F., Degn H.//Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 523. P. 321—334.
77. Fed'kina V. R., Bronnikova T. V., Ataullakhanov F. I.//Studia biophis. 1981. V. 82. N 3. P. 159—164.
78. Burger M., Field R. J.//Nature. 1984. V. 307. N 5953. P. 720—721.
79. Naparstek A., Thomas D., Caplan S. R.//Biochim. Biophys. Acta. 1973. V. 323. N 4. P. 641—646.
80. Рабинович М. И., Трубецков Д. И. Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, ГРФМЛ. 1984. 432 с.
81. Boissonade J.//J. Chim. Phys. 1976. V. 73. N 5. P. 540—544.
82. Reckley J. S., Showalter K.//J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. N 23. P. 7012—7013.
83. De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K.//Ibid. 1981. V. 103. N 20. P. 6121—6127.
84. Dateo C. E. e. a.//Ibid. 1982. V. 104. N 2. P. 504—509.
85. De Kepper P., Boissonade J.//Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field and M. Burger. N. Y.: Wiley, 1985. P. 223—256.
86. Alamgir M. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 103. N 9. P. 2641—2643.
87. De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K.//Ibid. 1981. V. 103. N 3. P. 2133—2134.
88. Epstein I. R., Orban M.//Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by R. J. Field and M. Burger. N. Y.: Wiley, 1985. P. 257—286.
89. De Kepper e. a.//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 2. P. 170—171.
90. Epstein I. R.//Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems/Ed. by C. Vidal and A. Pacault. Berlin: Springer, 1984. P. 24—34.
91. Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.//Бюлл. МГУ. Мат. мех. 1937. Т. 1. № 1. С. 1—26.
92. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.//Докл. АН СССР. 1938. Т. 19. № 9. С. 693—697.
93. Хакен Г. Синергетика. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Климонтовича и С. М. Осовца. М.: Мир, 1980, 404 с.
94. Howard L. N., Kopell N.//Stud. Appl. Math. 1977. V. 56. N 2. P. 95—145.
95. Hagan P. S.//SIAM J. Appl. Math. 1982. V. 42. N 4. P. 762—786.
96. Маломед Б. А. Ж. техн. физ. 1984. Т. 54. № 2. С. 233—240.
97. Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения. М.: Изд. АН СССР. 1963. 255 с.
98. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучкин М. Н.//Физ. горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 4. С. 51—58.
99. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.//Усп. физ. наук. 1979. Т. 128. № 4. С. 625—666.
100. Автоволновые процессы в системах с диффузией/Под ред. М. Т. Греховой. Горький: ИПФ АН СССР, 1981. 286 с.
101. Krinsky V. I., Malomed B. A.// Physica. Ser. D. 1983. V. 9. N 1. P. 81—95.
102. Эпик П. А., Шуб Н. С.//Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 3. С. 503—506.
103. Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M.// Nature. 1970. V. 225. N 5232. P. 535—537.
104. Winfree A. T.//Science. 1972. V. 175. N 4022. P. 634—636.
105. Жаботинский А. М., Заикин А. Н.// Колебательные процессы в биологических и химических системах/Под ред. Е. Е. Селькова и др. Пущино-на-Оке: ИБФ АН СССР. 1971. С. 288—291.
106. Жаботинский А. М., Заикин А. Н.// Там же. С. 279—283.
107. Agladze K. I., Krinsky V. I.//Nature. 1983. V. 296. N 5856. P. 424—426.
108. Winfree A. T.//Science. 1973. V. 181. N 4103. P. 937—939.
109. Welsh B. J., Gomatam J., Burgess A. E.//Nature. 1983. V. 304. N 5927. P. 611—614.
110. Krinsky V. I., Agladze K. I.//Physica. Ser. D. 1983. V. 4. N 2. P. 421—427.

OSCILLATIONS AND WAVES IN HOMOGENEOUS CHEMICAL REACTIONS

A. M. Zhabotinsky

Summary

The review gives a historical outline of the problem of concentrational oscillations in homogeneous chemical systems. Then the modern state is reviewed of the theory of instabilities and oscillations in strongly nonequilibrium chemical systems with ideal stirring. The necessary condition for existence of self-oscillations is the presence of some types of interactions between reacting compounds, e. g., autocatalysis, retro-, or cross-inhibition, etc. The majority of experimentally studied oscillating reactions are redox ones. Haloxides play an outstanding role in up-to-date oscillatory chemistry in liquid phase. The theoretical and experimental data demonstrate that in homogeneous chemical systems all types of complex dynamic behaviour including all types of oscillations can exist which can take place in systems of other physical nature. The method of the new chemical oscillators design based on the general phenomenological bifurcation approach is described. In active reaction-diffusion systems concentrational waves can propagate. Under special initial conditions the self-sustaining sources of such waves can arise which generate stationary target patterns or spiral structures consisting of travelling waves. The role of chemical oscillations and waves is discussed.

УДК 541.14 : 541.515

2. ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ РАДИКАЛЫ

М. Я. Мельников

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Интерес к электронно-возбужденным радикалам, к их структуре, свойствам, механизмам, эффективности и кинетическим закономерностям реакций обусловлен многими обстоятельствами, из которых прежде всего следует выделить два. Во-первых, закономерности протекания реакций электронно-возбужденных радикалов важны для установления связи между природой возбужденного состояния, его электронным строением и направлением химической реакции. Во-вторых, реакции электронно-возбужденных радикалов играют исключительно важную роль в процессах разрушения веществ, происходящих при действии света, совместном действии ионизирующего излучения и света и т. п., в том числе в экологической химии.

Важная роль возбужденных состояний радикалов в процессах разрушения веществ определяется тем, что радикалы имеют спектры поглощения, смещенные в длинноволновую область по сравнению со спектрами исходных соединений, что расширяет диапазон спектральной чувствительности; обладают высокими значениями коэффициентов экстинкции и способны в конденсированной фазе вступать в фоторадикальные цепные реакции. Рост времени жизни радикалов в основном состоянии (например, в твердой фазе) увеличивает вклад реакций электронно-возбужденных радикалов.

Данные о кинетике и механизме реакций электронно-возбужденных радикалов необходимы в фотохимии твердых органических систем (в частности, в бессеребряной фотографии), а также при исследовании процессов, происходящих в жидкой фазе при достаточно больших интенсивностях света (например, в условиях импульсного и лазерного фотолиза).

Одной из основных задач химической физики старения и стабилизации полимеров является выяснение природы активных центров, ответственных за старение полимеров, и механизмов их превращения. Реакции электронно-возбужденных радикалов являются неотъемлемой частью процессов, происходящих при одном из основных видов старения полимерных материалов — светостарении, и во многих случаях удается надежно идентифицировать радикальные центры, приводящие к светостарению, а также к другим видам старения. Знание конкретных механизмов этих процессов, их эффективности и факторов, влияющих на нее, необходимо для прогнозирования поведения полимерных материалов в эксплуатационных условиях, стимулирующих реакции электронно-возбужденных радикалов.

Квантовая химия и теория электронных оболочек, химия высоких энергий, экологическая химия, включая химию атмосферы и стратосферы, — таков далеко не полный перечень научных направлений, для которых нужно знать общие закономерности реакций электронно-возбужденных радикалов.

Энергетические состояния возбужденных радикалов, основные типы химических реакций с их участием, механизмы и квантовая эффективность химических реакций возбужденных радикалов — таковы главные проблемы, обсужденные в настоящем обзоре.

Важный итог развития этой области — установление корреляции структура — свойство, позволяющей предсказывать соотношение между природой электронно-возбужденного состояния радикала и типом его химической реакции.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Кинетика и механизм реакций электронно-возбужденных радикалов — раздел физической химии и химии высоких энергий, который возник и стал развиваться около 20 лет назад. Возникновение и развитие этого раздела физической физии связано с решением фундаментальных проблем теории строения и реакционной способности и практических задач, возникших в связи с использованием импульсных и лазерных источников света, созданием материалов для атомной и космической техники. Уже имеются сводки сведений о реакциях электронно-возбужденных радикалов [1—5], сделаны первые обобщения закономерностей процессов с их участием [2, 5].

Из большого числа радикалов различных типов (нитроксильных, вердазильных, феноксильных и др.) в данном обзоре рассмотрены реакции электронно-возбужденных углерод-, кислород-,

азот- и серосодержащих радикалов, образующихся в различных низко- и высокомолекулярных органических соединениях, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии. Именно в этой области в последнее время был получен большой экспериментальный материал, позволяющий провести определенное, хотя и качественное, обобщение итогов.

2.2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТИПЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

В радикалах неспаренный электрон находится на внешних атомных или молекулярных орбиталях и основное состояние радикалов является дублетным, а электронно-возбужденные состояния — дублетными или квартетными. Расчеты, выполненные для аллильного и бензильного радикалов [6, 7], показывают, что дублетное состояние является низшим электронно-возбужденным состоянием этих радикалов; дезактивация его может происходить в результате флуоресценции или внутренней конверсии. При этом вероятность дезактивации в результате внутренней конверсии связана с изменением геометрии радикала при переходе в возбужденное состояние. По всей видимости, лишь для небольшого числа из рассматриваемых нами радикалов, таких, как, например, метильный и аллильный радикалы [8, 9], эти изменения малы, и можно полагать, что основным путем их дезактивации, помимо протекающей в возбужденном состоянии химической реакции, является флуоресценция.

В табл. 2.1 приведены характеристики оптических спектров радикалов некоторых типов.

Поскольку энергетический уровень неспаренного электрона лежит выше уровней других электронов, то и оптическое поглощение радикалов обычно сдвинуто в длинноволновую область спектра. Электронные состояния радикалов аналогично состояниям молекул можно классифицировать как σ-, π- и *n*-состояния, при этом электронные переходы в радикалах можно обозначать так же, как и в молекулах (рис. 2.1).

В соответствии с такой классификацией в алкильных радикалах наблюдаемое поглощение связано с π⟶σ*-переходом, в аллильных и полиеновых радикалах — с π⟶π*-переходом, в ацильных радикалах с σ⟶π*-переходом, в сульфенильных ради-

Рис. 2.1. Одноэлектронные переходы между орбиталями в радикалах

Таблица 2.1. Характеристика оптических спектров некоторых радикалов

Радикалы	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{\lambda_{макс}}\cdot 10^{-2}$, м²/моль	Литература
Алкильные $\dot{R}$	216—260	0,34—4,8	[4]
Алкоксильные $R\dot{O}$	200—317	0,6—0,05	[4, 10]
Пероксидные $R\dot{O}_2$	220—290	0,7—3,4	[4]
Ацильные $R\dot{C}O$	207—230 530—550	0,9—1,0 0,04—0,06	[11] [4, 11]
Алкоксикарбонильные $RO\dot{C}O$	320	2,7	[4]
Гидроксиалкильные, $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}OH$	200—290	0,2—1,7	[4]
Простых эфиров $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}OR$	220	0,4—1,5	[4]
Сложных эфиров $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}OOR$, $RCOO\dot{C}R_{(1)}R_{(2)}$	300—320	0,8—1,6	[4]
Альдегидов $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}CHO$	300	0,26	[4]
Кетонов $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}COR$	285—315	0,85	[4]
Кислот $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}COOH$	240—320	0,3—0,7	[4]
Ангидридов кислот $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}COOCOR$	320	0,3	[4]
Аллильные $\dot{C}H_2CH{=}CHR$	225—255	2,6—7,3	[5]
Полиеновые $R\dot{C}H(CH{=}CH)_nR$ ($n=2,3$)	285—360		[5]
Тиильные $R\dot{S}$	330	0,29—0,58	[12]
Пертиильные $R\dot{S}_2$	307—380	1,7—3,3	[12]
Сульфенильные $RS\dot{S}(H)R$	355—415	7,0	[12]
Сульфонильные $R\dot{S}O_2$	332	0,9—1,1	[12]
Аминоалкильные $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}NR_{(3)}R_{(4)}$	280—350	0,58—2,2	[12]
Алкиламинные $R_{(1)}\dot{N}R_{(2)}$	260—300	—	[12]
Алкилиминные $R_{(1)}R_{(2)}C{=}\dot{N}$	250—300	0,15—0,6	[12]
Изоцианатов $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}NCO$	365	1,9	[12]
Амидов $R_{(1)}R_{(2)}\dot{C}CONH_2$	380—490	0,6—1,0	[12]
$RCONH\dot{C}R_{(1)}R_{(2)}$	225—265 310—380	1,4—7,0 1,0—2,5	[12] [12]
Уретанов $ROCONH\dot{C}R_{(1)}R_{(2)}$	320	1,6	[12]

калах с $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-переходом, в пероксидных радикалах с $n \longrightarrow \pi^*$-переходом и т. д. Нужно отметить, что для некоторых типов радикалов отсутствуют спектроскопические данные, необходимые для четкого отнесения наблюдаемых электронных переходов.

2.3. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ

Имеется большое число работ о химических реакциях электронно-возбужденных радикалов, однако экспериментальные данные часто неоднозначно или неверно интерпретируются. В связи с этим есть необходимость на примере фотохимических реакций различных типов радикалов более подробно рассмотреть основные механизмы этих процессов: диссоциации, замещения, изомеризации и ионизации.

2.3.1. ДИССОЦИАЦИЯ

Диссоциация является наиболее распространенной реакцией для рассматриваемых нами типов электронно-возбужденных радикалов и сопровождается, как правило, разрывом связей в α- или β-положении по отношению к свободной валентности. Данные о механизме исследованных к настоящему моменту времени реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов приведены в табл. 2.4.

Результаты расчетов, выполненных в [13] методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ППДП для возбужденных состояний, возникающих при $\pi\sigma^*$-возбуждении гидроксиалкильных радикалов, радикалов кислот и ангидридов кислот, в простейших предположениях о геометрии радикалов в возбужденном состоянии показали, что именно в β-положении по отношению к свободной валентности происходит уменьшение энергии связи.

В некоторых случаях, например для фотодиссоциации алкильных радикалов и радикалов алифатических кетонов, наблюдаемый состав продуктов реакций, формально указывающий на осуществление α-разрыва связей, определяется, по мнению автора [14], тем, что эти превращения являются следствием определенной последовательности элементарных реакций. Так, диссоциация электронно-возбужденных кетильных радикалов может приводить к образованию соответствующих кетенов, их последующему фотолизу и возникновению в непосредственной близости друг от друга трех радикальных частиц. Естественно, что в этом случае у легкого алкильного радикала будет максимальная вероятность выйти за пределы клетки и стабилизироваться в условиях низкотемпературного твердофазного фотолиза:

$$CH_3\dot{C}HCOR \xrightarrow{h\nu} CH_3\dot{C}H_2 + RCO$$

$$CH_3\dot{C}HCOR \xrightarrow{h\nu} [CH_3CHO + \dot{R}] \xrightarrow{h\nu} [CH_3\ddot{C}H + \dot{R} + CO] \xrightarrow{R_1H} CH_3\dot{C}H_2 + [\dot{R}_1 + \dot{R} + CO].$$

Часто направление диссоциации радикалов в электронно-возбужденном состоянии зависит от наличия или отсутствия взаимодействия между радикалами и молекулами окружения в основном состоянии. Так, основным направлением диссоциации гидроксиалкильных радикалов в возбужденном состоянии является разрыв O—H-связи:

$$CH_3\dot{C}HOH \xrightarrow{h\nu} CH_3CHO + \dot{H}.$$

Одновременно с этим процессом наблюдается и образование соответствующих алкильных радикалов с меньшей (на порядок) эффективностью в результате диссоциации связанных с молекулами спирта радикалов [13]:

$$CH_3\dot{C}HOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{h\nu} CH_3CHO + H_2O + \dot{C}_2H_5.$$

Аналогичная ситуация наблюдается и при диссоциации электронно-возбужденных радикалов монокарбоновых кислот [13].

В отдельных случаях процессы диссоциации электронно-возбужденных радикалов могут приводить к образованию частиц, находящихся в нерелаксированном состоянии. Например, при действии света на срединные макрорадикалы в поливиниленкарбонате [15] не удается наблюдать образования концевых макрорадикалов

```
~HC—Ċ~              ~C=CH     HĊ—CH~
 /    \      hν      /    \    /    \
O      O   ——→     O      O + O      O,        (1)
 \    /              \    /    \    /
  CO                  CO        CO
```

а происходит линейное на начальных участках кинетических кривых накопление формильных радикалов $H\dot{C}O$. Поскольку образование формильных радикалов происходит и при действии света на концевые макрорадикалы, полученные в поливиниленкарбонате при механодеструкции, можно предполагать, что в реакции (1) концевые макрорадикалы образуются в некотором колебательно-возбужденном состоянии, в котором они мо-

гут либо распадаться с образованием радикалов $H\dot{C}O$ по реакции

$$\underset{\text{O–CO–O}}{\sim HC{-}\dot{C}H} \longrightarrow \sim CHO + CO + H\dot{C}O, \qquad (2)$$

либо реагировать с молекулами полимера, приводя к восстановлению исходных срединных макрорадикалов:

$$\underset{\text{O–CO–O}}{\sim HC{-}CH\sim} + \underset{\text{O–CO–O}}{H\dot{C}{-}CH\sim} \longrightarrow \underset{\text{O–CO–O}}{\sim\dot{C}{-}CH\sim} + \underset{\text{O–CO–O}}{H_2C{-}CH\sim} \qquad (3)$$

Соотношение квантовых выходов реакций (1) — (3) при действии света различной длины волны показывает, что с увеличением энергии фотона увеличивается доля концевых макрорадикалов, участвующих в реакции (2). Так, при действии света с $\lambda = 365$ и 313 нм соотношение квантовых выходов φ реакций (1) — (3) $\varphi_1 : \varphi_2 : \varphi_3 = 1 : 0{,}5 : 0{,}5$, а при действии света с $\lambda = 254$ нм $\varphi_1 : \varphi_2 : \varphi_3 = 1 : 0{,}8 : 0{,}2$. Пока это единственный пример реакций электронно-возбужденных радикалов, где в образовании продуктов реакции могут участвовать нерелаксированные состояния радикалов, хотя ранее [16] возможность распада колебательно-возбужденных кремнийорганических макрорадикалов привлекалась для объяснения состава продуктов, образующихся при механодеструкции полиметилсесквиоксана.

Экспериментальные данные показывают, что пути диссоциации радикалов многих типов, например ацильных, алкильных и гидроксиалкильных радикалов, радикалов простых и сложных эфиров при электронном и колебательном возбуждении совпадают. Эта аналогия не может являться доказательством идентичности возбужденных состояний, из которых осуществляются эти реакции, однако возникает вопрос о путях диссипации энергии электронного возбуждения и возможности образования при этом колебательно-возбужденных радикалов, приводящих к образованию конечных продуктов.

2.3.2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Под реакциями замещения имеются в виду процессы, сопровождающиеся отрывом атома водорода от молекул среды радикалом, находящимся в возбужденном состоянии.

Наиболее подробно такого рода процессы исследованы для аллильных и полиеновых радикалов. При этом установлено, что действие света с $\lambda = 250$ нм (разрешенный $\pi \longrightarrow \pi^*$-переход) в различных низко- и высокомолекулярных соединениях сопровождается превращением аллильных радикалов в алкильные [17, 18]. Получены результаты [19, 20], однозначно показывающие, что возбужденные аллильные радикалы отрывают атом водорода от различных органических молекул, т. е. для аллильных радикалов действительно наблюдается реакция фотозамещения, а не внутримолекулярного переноса атома водорода.

С увеличением длины сопряженной цепи разность энергий сопряжения полиенового радикала и соответствующей молекулы растет по абсолютной величине. Из полученного методом МО Хюккеля выражения [21]

$$\Delta G = 2\beta \left[\left(\sin \frac{\pi}{2N} \right)^{-1} - \mathrm{ctg} \left(\frac{\pi}{2N+1} \right) - 0{,}5 \right]$$

(где β — обменный интеграл; N — число π-электронов) следует, что при $N \geqslant 5$ процесс фотопревращения полиеновых радикалов становится энергетически невыгодным. При меньших значениях N возбужденные светом диенильные и триенильные радикалы в полипропилене вступают в реакции, приводящие к образованию алкильных радикалов [21]. Образование радикалов матрицы наблюдалось также и нами при действии света с $\lambda = 313$ нм на циклогексадиенильные радикалы в замороженных облученных растворах бензола в метаноле при 77 К. Хотя детальный механизм процессов в случае электронно-возбужденных диенильных и триенильных радикалов не выяснен, можно предполагать, что и в этих случаях осуществляются реакции замещения.

Из пероксидных радикалов, полученных при окислении алкильных, аллильных и полиеновых радикалов в γ-облученном полипропилене при действии УФ-света ($\lambda \geqslant 280$ нм, $\lambda \leqslant 370$ нм) происходит образование алкильных радикалов [22]. Предполагалось [23], что возникающие при действии света возбужденные пероксидные радикалы реагируют с молекулами матрицы с образованием гидропероксидов и алкильных радикалов:

$$R\dot{O}_2^* + RH \longrightarrow ROOH + \dot{R}. \qquad (4)$$

Под действием коротковолнового света с $\lambda \leqslant 280$ нм образующийся гидропероксид распадается [24]:

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} R\dot{O} + \dot{O}H.$$

Таким образом, при $\lambda \leqslant 280$ нм исчезновение пероксидного радикала может приводить к образованию трех радикальных частиц и, по мнению авторов [23, 25], объяснять наблюдаемое ими трехкратное увеличение общей концентрации радикалов. Близкие результаты были получены при действии света $\lambda \leqslant 300$ нм на пероксидные радикалы в γ-облученном полипропилене при 300 К, где в парах метилметакрилата наблюдалось увеличение общей концентрации радикалов в 2—3 раза [26].

Изотопный эффект в квантовых выходах фотохимической реакции $\dot{R}O_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{R}$ пероксидных радикалов при замене атомов водорода на дейтерий в полиэтилене (ПЭ) и полипропилене (ПП) при 77 К [23, 27], приведенный ниже:

	ПЭ	ДейтероПЭ	ПП	ДейтероПП
φ	0,3	0,2	0,1	0,04

свидетельствует в пользу описанного выше механизма фотозамещения.

Механизм фотохимических реакций пероксидных радикалов имеет исключительно важное значение, поскольку радикалы этого типа образуются в качестве промежуточных частиц в процессах фотохимического окисления различных органических соединений, в том числе многих полимерных материалов.

Как уже отмечалось выше, одним из основных доводов в пользу рассмотренного выше механизма реакции фотозамещения с участием пероксидных радикалов являлось трехкратное увеличение общей концентрации радикалов при действии света с λ полосы поглощения образующихся гидропероксидов. Но именно этот довод и является наименее убедительным, поскольку предполагает исключительно высокую эффективность распада образующихся гидропероксидов. На рис. 2.2 представлены кинетические кривые расходования пероксидных радикалов и накопления продуктов их превращения, полученные решением соответствующей системы дифференциальных уравнений при максимальном известном значении квантового выхода фотолиза гидропероксида [28]. Из рисунка видно, что к моменту времени, когда прореагировали практически все пероксидные радикалы, увеличение общей концентрации радикалов не превышает 13%.

Кроме того, при исследовании фотохимических реакций пероксидных радикалов, образующихся при взаимодействии алкильных и аллильных радикалов, полученных при γ-облучении 3-метилпентана, полиэтилена, полипропилена, растворов аллилхлорида в 3-метилпентане, с кислородом не было обнаружено сколько-нибудь заметного увеличения общей концентрации радикалов [14]. Изучение фотохимических реакций пероксидных радикалов в 3-метилпентане при действии света с λ≥280 нм, т. е. вне полосы поглощения гидропероксидов, показало, что количество образовавшегося гидропероксида в 6—7 раз меньше количества прореагировавших пероксидных радикалов [14].

Таким образом, приведенные данные показывают, что, помимо реакции (4), при фотолизе пероксидные радикалы эффективно расходуются по другим каналам, связанным, например, с процессами диссоциации. На принципиальную возможность такого

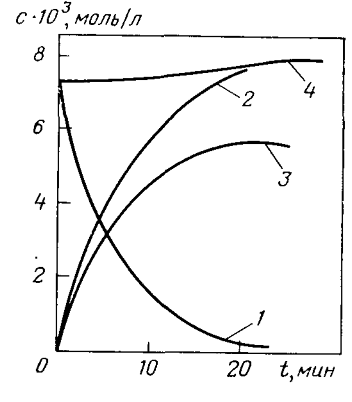


Рис. 2.2. Кинетика изменения концентрации пероксидных *(1)*, алкильных *(2)* радикалов, гидропероксида *(3)* и общей концентрации радикалов *(4)* при фотолизе *трет*-бутилпероксидных радикалов при 77 К светом с λ=254 нм (рассчитано с использованием квантовых выходов, измеренных в работах [28, 31])

рода реакций указывалось в [22, 29, 30], однако лишь на примере фотохимических реакций *трет*-бутилпероксидных радикалов в 3-метилпентане удалось экспериментально показать, что пероксидные радикалы диссоциируют при действии света [31] по реакции

$$\dot{R}O_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{R} + O_2. \qquad (5)$$

Одновременно и независимо от авторов [31] экспериментальное подтверждение фотодиссоциации пероксидных радикалов было обнаружено для радикалов $H\dot{O}_2$ $D\dot{O}_2$, $CH_3\dot{O}_2$ при 5 К [32]. Позднее реакции фотодиссоциации пероксидных макрорадикалов привлекались для объяснения экспериментальных данных, полученных при действии света на γ-облученный полиметилметакрилат [33].

Значения квантовых выходов расходования *трет*-бутилпероксидных и накопления *трет*-бутильных радикалов, равные 0,15±±0,05 и 0,04±0,01 [31], показывают, что пероксидные радикалы должны вступать в другие реакции диссоциации, отличные от (5). На возможность таких реакций указывают также данные [32], показывающие, что при действии света λ=254 нм на радикалы $CH_3\dot{O}_2$ при 5 К среди продуктов реакции были обнаружены радикалы $H\dot{C}O$.

В фотохимических реакциях пероксидных макрорадикалов в полиизобутилене при 77 К было обнаружено уменьшение среднечисловой молекулярной массы полимера [34], указывающее на осуществление разрывов С—С-связей в основной цепи. Механизм реакций возбужденных пероксидных макрорадикалов в полиизобутилене, предложенный в [34], включает следующие процессы:

$$\dot{R}O_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} \rightarrow ROOH + \dot{R} \\ \rightarrow \dot{R} + O_2 \\ \rightarrow \text{Разрыв С—С-связи}, \end{cases} \qquad (6)$$

причем соотношение квантовых выходов реакций (4) — (6) составляет 1 : 1 : 2, т. е. процесс фотодиссоциации пероксидных макрорадикалов с разрывом С—С-связи является основным. Механизм реакции (6) в данном случае скорее всего аналогичен предлагавшемуся ранее в литературе [35] для термического распада пероксидных макрорадикалов:

$$\text{(циклическая структура: } \dot{O}\!-\!O\!-\!C\!<,\ \ldots H\!-\!C\!<,\ \text{мостик } C) \longrightarrow >C{=}O + \dot{O}H + >C{=}C< \quad (7)$$

Образующиеся в реакции (7) радикалы •OH не стабилизируются, реагируют с полимером и приводят к образованию соответствующих алкильных радикалов.

Преимущественное протекание реакции (7) при фотолизе пероксидных макрорадикалов в полиизобутилене [34] объясняет наблюдавшийся ранее изотопный эффект [23, 27] при переходе от полиолефинов к их дейтерированным аналогам, а также малые выходы гидропероксида при фотолизе пероксидных радикалов [14].

Сейчас нет полной ясности в понимании причин такого различного поведения пероксидных радикалов при их фотовозбуждении. Можно лишь высказать предположение о том, что пероксидные радикалы в различных матрицах могут образовывать в основном состоянии слабые внутри- и межмолекулярные комплексы. Наличием таких комплексов, имеющих спектральные характеристики, близкие к спектральным характеристикам пероксидных радикалов, а также значительной концентрации несвязанных пероксидных радикалов можно объяснить наблюдаемые различия в направлении фотохимических реакций. В тех же случаях, когда продукты реакций радикалов и их комплексов с молекулами окружения в электронно-возбужденном состоянии идентичны, на образование последних может указывать наблюдаемая в некоторых системах кинетическая неэквивалентность частиц.

Реакции замещения с участием электронно-возбужденных *трет*-бутильных радикалов ($\pi\sigma^*$-возбуждение) были обнаружены в замороженных γ-облученных растворах *трет*-бутилхлорида в различных стеклующихся углеводородах при 77 К [31], где они протекают с высокой эффективностью. Наблюдаемые эффекты могли бы быть объяснены и так называемым фотосенсибилизированным радикалами разрывом С—Н-связей в молекулах углеводородов [36], механизм которого представляется авторам [36] следующим:

$$\dot{R}_{(1)}^{*} + R_{(2)}H \longrightarrow R_{(1)}\ldots H\ldots R_{(2)} \longrightarrow H + [\dot{R}_{(1)} + \dot{R}_{(2)}].$$

Дальнейшее направление процесса определяется поведением радикалов $\dot{R}_{(1)}$ и $\dot{R}_{(2)}$ в «клетке»; атомы водорода, реагируя с молекулами углеводородов, приводят к образованию соответствующих радикалов. Однако этот механизм не имеет достаточного экспериментального и теоретического подтверждения, тем более, что для метильных радикалов $\cdot CH_3$ обнаружена [32] реакция диссоциации с образованием атомов Н, протекающая при 5 К с высоким квантовым выходом ~0,1 и приводящая в итоге к образованию тех же продуктов, что и при фотосенсибилизированном разрыве С—Н-связей:

$$\dot{R}_{(1)} \xrightarrow{h\nu} \ddot{R}_{(1)} + H,$$

$$\ddot{R}_{(1)} + R_{(2)}H \longrightarrow [\dot{R}_{(1)} + \dot{R}_{(2)}].$$

Данные теоретических расчетов возбужденных состояний метильных радикалов согласуются с этими экспериментальными результатами [37].

Вместе с тем показано [14], что в рассмотренном выше случае реакций электронно-возбужденных *трет*-бутильных радикалов квантовый выход накопления водорода не превышает $5\cdot10^{-2}$, а квантовый выход расходования *трет*-бутильных радикалов почти на порядок превышает это значение и, следовательно, алкильные радикалы в возбужденном состоянии могут вступать в реакции замещения.

2.3.3. ИОНИЗАЦИЯ

Известно, что потенциал ионизации молекул в твердой фазе может быть существенно ниже потенциала их ионизации в газовой фазе за счет эффектов поляризации. Принципиальная возможность фотоионизации радикалов показана на основе теоретических оценок для радикалов $CH_3(O)C\cdot$ и $\cdot C(CH_3)HOR$ в матрице ацетальдегида при 77 К [38]. Однако рассчитанное при этом значение снижения потенциала ионизации кристаллического ацетальдегида, равное 3,67 эВ, значительно больше экспериментально определенных, например, для молекул нафталина и антрацена в полимерных матрицах, составляющих 1,8—2,0 эВ [39]. Соответственно и спектральные границы, в которых, по данным [38], следовало ожидать процессов фотоионизации ($\lambda \leqslant 280$ нм для $CH_3\dot{C}O$ и $\lambda \leqslant 490$ нм для $CH_3\dot{C}HOR$), нужно рассматривать лишь в качестве предельно возможных.

В последующие годы в различных предварительно γ- или Х-облученных полярных веществах (сложные эфиры, спирты, водно-спиртовые смеси [40—44]) наблюдали образование заряженных частиц (e_{aq}^-, $\dot{CO}_3^-$) при действии света в области поглощения радикалов, объясняемое фотоионизацией радикалов.

Однако в этих работах не были учтены фотохимические реакции ионных продуктов радиолиза, поскольку предварительное действие ионизирующего излучения являлось обязательным условием наблюдения этих эффектов. Кроме того, следует отметить, что спектр действия стабилизированных электронов в полярных и, в частности, спиртовых матрицах при 77 K достаточно широк и распространяется в область $\lambda \leqslant 300$ нм, причем эффективность появления фототока в расчете на поглощенный квант увеличивается с ростом энергии фотона [45].

Авторам [46] удалось показать, что образование анион-радикалов $\dot{CO_3^-}$ в пропиленкарбонате, для радикалов которого ранее [44] предполагали фотоионизацию, не связано с фотохимическими реакциями радикалов, а является следствием фотолиза ионных продуктов, стабилизирующихся при радиолизе. При этом из сопоставления данных радиотермолюминесценции, ЭПР и оптической спектроскопии установлено [46, 47], что ионные продукты радиолиза имеют спектр поглощения в области $\lambda \leqslant 500$ нм и при действии света с $\lambda \leqslant 350$ нм приводят к образованию анион-радикалов $\dot{CO_3^-}$ [квантовый выход φ ($\lambda = 313$ нм) $= (1{,}3 \pm 0{,}5)\ 10^{-2}$]. По-видимому, образование $\dot{CO_3^-}$ является следствием диссоциативного присоединения электрона, фотоэжектируемого из ионных продуктов радиолиза к молекуле пропиленкарбоната:

$$\underset{\text{O—CO—O}}{H_3CHC{-}CH_2} + e^- \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \dot{CO_3^-}$$

Для осуществления этой реакции требуется энергия ~290—320 кДж/моль, соответствующая энергии фотона с длиной волны 380—410 нм. Таким образом, фотохимические реакции ионных продуктов радиолиза могут имитировать процессы фотоионизации радикалов.

Тем не менее реакция фотоионизации гидроксиэтильных радикалов, образующихся при инициированном пероксидом водорода фотолизе этанола при 77 K, была обнаружена [48] с использованием методики акцептирования возникающих при ионизации электронов N_2O. Аналогичная методика позволила обнаружить процессы фотоионизации для радикалов, образующихся в изопропаноле и диизопропиловом эфире [49] (табл. 2.2).

Хотя для некоторых типов радикалов процессы фотоионизации наблюдаются, их эффективность на два и более порядка ниже эффективности реакций фотодиссоциации этих же частиц. Малые квантовые выходы процессов фотоионизации радикалов в твердой фазе и наблюдаемая в [49] зависимость квантовых выходов от энергии фотона скорее всего связаны с трудностями разделения образующихся при этом зарядов.

Таблица 2.2. Квантовые выходы реакций ионизации электронно-возбужденных радикалов [48, 49]

Соединение	Радикал	λ, нм	φ·10⁴
Этанол	$CH_3\dot{C}HOH$	254	15
Изопропанол	$(CH_3)_2\dot{C}OH$	254 313	30 ~2
Диизопропиловый эфир	$(CH_3)_2\dot{C}OCH(CH_3)_2$	254 313	6 ~2

Попытки обнаружить процессы фотоионизации алкильных и аллильных макрорадикалов в полиэтилене закончились безуспешно [14]. Было лишь установлено, что взаимные превращения алкильных и аллильных радикалов влияют на распределение по центрам захвата стабилизированных электронов, образующихся при действии ионизирующего излучения.

Приведенные результаты показывают, что процессы ионизации электронно-возбужденных радикалов вряд ли могут оказывать существенное влияние на изменения, происходящие в веществах при их фотолизе в твердой фазе.

2.3.4. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Вопрос о возможности участия электронно-возбужденных радикалов в реакциях валентной изомеризации является принципиально важным. Сложность трактовки экспериментальных данных в этом случае связана с тем, что реакции диссоциации и замещения с участием электронно-возбужденных радикалов могут приводить к образованию тех же радикальных частиц, что и процессы изомеризации.

Представления о возможности валентной изомеризации различных типов электронно-возбужденных радикалов (алкильных, ацильных, α-аминоалкильных, радикалов сложных эфиров, кислот и амидов [1—4]) целиком основывались на использовании метода ЭПР, который практически во всех перечисленных выше случаях не позволяет надежно определить механизм процесса.

Проведенные в последующие годы изучение и анализ накопленных экспериментальных данных показали [50, 51], что при действии света в большинстве перечисленных систем протекают реакции диссоциации электронно-возбужденных радикалов. Так, ранее [52] предполагалось, что α-аминоалкильные радикалы, образующиеся в диметиламине при 77 K, вступают в реакции изомеризации при действии света:

$$\dot{C}H_2NHCH_3 \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_2\dot{N}.$$

По данным [51], однако, квантовый выход расходования α-аминоалкильных радикалов не меняется при переходе от одной матрицы к другой ($\varphi \approx 0{,}2$ в диметиламине с добавками 10% воды и в 4%-ном растворе диметиламина в метаноле), в то время как квантовый выход накопления алкиламинных радикалов $(CH_3)_2\dot{N}$ уменьшается в 10 раз в растворе диметиламина в метаноле, т. е. в том случае, когда следовало ожидать уменьшения доли самоассоциированных молекул диметиламина. Наличие среди газообразных продуктов реакции водорода и метана, образующихся с $\varphi = 0{,}2 \pm 0{,}1$ и $(1{,}0 \pm 0{,}5)\,10^{-3}$, однозначно указывает на протекание следующих реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов:

$$\dot{C}H_2NHCH_3 \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} CH_2{=}NCH_3 + \dot{H} \\ CH_2{=}NH + \dot{C}H_3 \end{cases}$$

$$H(\dot{C}H_3) + (CH_3)_2NH \longrightarrow \dot{C}H_2NHCH_3 + H_2(CH_4).$$

Реакции изомеризации срединных макрорадикалов привлекались также для объяснения экспериментальных данных, полученных в полиакриловой кислоте [53]. Более позднее исследование [51] позволило установить ряд экспериментальных фактов, которые не могли быть объяснены в рамках этого механизма, например фоторекомбинацию срединных макрорадикалов и накопление CO при действии света на срединные макрорадикалы. В результате был предложен [51] следующий механизм происходящих в полиакриловой кислоте реакций с участием электронно-возбужденных радикалов:

$$\sim CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\dot{C}}}{-}CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2{-}C({=}C{=}O)CH_2\sim + \dot{O}H, \qquad (8)$$

$$\dot{O}H + \sim CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2\sim \longrightarrow H_2O + \sim CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\dot{C}}}{-}CH_2\sim,$$

$$\sim CH_2C({=}C{=}O)CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2\ddot{C}CH_2\sim + CO, \qquad (9)$$

$$\sim CH_2\ddot{C}CH_2\sim + \sim CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2\sim \longrightarrow \text{Сшивка}.$$

Используя полученные из независимых экспериментов данные о квантовых выходах реакций (8) ($\varphi \geqslant 0{,}1$) и (9) ($\varphi \approx 2 \cdot 10^{-2}$) и о константе скорости фоторекомбинации срединных макрорадикалов, удалось путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений описать кинетику происходящих при этом процессов (рис. 2.3).

Естественным является вопрос — возможны ли реакции изомеризации радикалов в электронно-возбужденном состоянии?

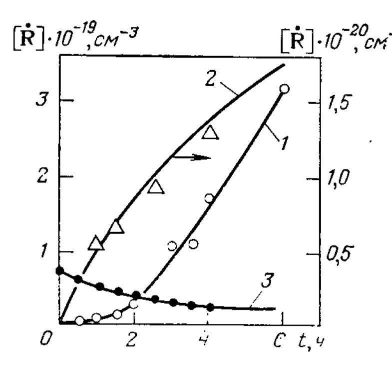


Рис. 2.3. Кинетика накопления монооксида углерода (*1*), кетена (*2*) и гибели срединных макрорадикалов (*3*) при действии света с $\lambda \geqslant 280$ нм в полиакриловой кислоте при 77 К (точки — экспериментальные данные, кривые — расчетные данные)

При исследовании фотохимических реакций сульфенильных радикалов типа $RS\dot{S}(H)R$ и $R\dot{S}(H)R'$ [где $R = C_2H_5C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$] в замороженных растворах в 3-метилпентане, изопентане и их смесях обнаружены характерные обратимые изменения спектров ЭПР и УФ-поглощения, указывающие на конформационную изомеризацию радикалов [51]. При этом квантовые выходы реакции конформационной изомеризации для сульфенильных радикалов типа $R\dot{S}(H)R'$ значительно превышают квантовые выходы реакций их диссоциации (табл. 2.3).

Реакции валентной изомеризации для электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе не осуществляются скорее всего потому, что эти процессы требуют синхронного перемещения большого числа молекул окружения — процесса, маловероятного в твердом теле.

2.4. КВАНТОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ

В табл. 2.4 приведены квантовые выходы реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов различных типов при 77 К; как видно, они лежат в широком интервале от 10^{-5} до 1. Приведенные значения отражают эффективность по крайней мере двух процессов: собственно фотохимической реакции радикала и разделения и стабилизации в твердой фазе возникающих при этом продуктов реакции. Анализ данных табл. 2.4 показывает, что в тех случаях, когда в электронно-возбужденном ради-

Таблица 2.3. Квантовые выходы φ *фотохимических реакций радикалов* $R\dot{S}(H)R'$

R	Конформационная изомеризация	Диссоциация
$(CH_3)_2CH$	0,21	0,03
$(CH_3)_3C$	0,08	0,02
$CH_3CH_2C(CH_3)_2$	0,87	0,10

Таблица 2.4. Квантовые выходы реакций фотодиссоциации радикалов при 77 К [14]

Соединение	Реакция	λ, нм	φ
Уксусный ангидрид	$\dot{C}H_2COOOCCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CO + \dot{C}H_3 + CO_2$	313	0,9±0,1 [13]
Метанол	$H\dot{C}O \longrightarrow \dot{H} + CO$	546	0,7±0,1
Этиловый эфир α-хлоруксусной кислоты	$\dot{C}H_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}CO + C_2H_5\dot{O}$	365	0,55±0,3
Пропиловый эфир α-хлоруксусной кислоты	$\dot{C}H_2COOC_3H_7 \longrightarrow CH_2{=}CO + C_3H_7\dot{O}$	365	0,6±0,3
Этанол	$CH_3\dot{C}O \longrightarrow \dot{C}H_3 + CO$	546	0,4±0,1
	$CH_3\dot{C}HOH \longrightarrow CH_3CHO + \dot{H}$	310	0,3±0,2 [13, 54]
	$CH_3\dot{C}HOH + C_2H_5OH \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2O + CH_3CHO$	310	(3±2)10⁻² [13, 54]
2,4,4,6-Тетраметил-1,5-диоксан	$CH_3CHCH_2{-}C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CHCH_2\dot{C}(CH_3)_2$ $\dot{O}C(CH_3)O \qquad OC(CH_3){=}O$	313	0,38±0,04
Алкилхлориды в 3-метилпентане	$(CH_3)_3C\dot{C}O \longrightarrow (CH_3)_3\dot{C} + CO$	546	0,32±0,06
	$(CH_3)_2CH\dot{C}O \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}H + CO$	546	0,40±0,07
Диэтиловый эфир	$CH_3\dot{C}HOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CHO + \dot{C}_2H_5$	310	0,3±0,2 [13, 54]
Уксусная кислота	$\dot{C}H_2COOH \longrightarrow CH_2{=}CO + \dot{O}H$	313	0,3±0,2 [13]
	$\dot{C}H_2COOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CO + \dot{C}H_3 + CO_2$	310	(4+2)10⁻² [55]
Пропанол	$C_2H_5\dot{C}O \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + CO$	546	0,25±0,05
Изобутиленхлоркарбонат в метилциклогексане	$(CH_3)_2CHCH_2O\dot{C}O \longrightarrow (CH_3)_2CH\dot{C}H_2 + CO_2$	**313**	**0,24±0,05**
Изопропилацетат	$CH_3COO\dot{C}(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3\dot{C}O + (CH_3)_2CO$	313	0,12±0,04
2,4-Пентандиолдиацетат	$CH_3\dot{C}CH_2CHCH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}O + CH_3CCH_2CHCH_3$ $CH_3OCO \quad OCOCH_3 \qquad \overset{\|}{O} \quad OCOCH_3$	365	0,1
Метиловый эфир триметилуксусной кислоты	$(CH_3)_3CCOO\dot{C}H_2 \longrightarrow H\dot{C}O + (CH_3)_3CCHO$	365	0,10±0,02
Диметиламин	$\dot{C}H_2NHCH_3 \longrightarrow \dot{H} + CH_2NCH_3$ $\dot{C}H_2NHCH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2NH$	365	0,2±0,1 (1,0±0,5)10⁻³
Метилмеркаптан в перфторметилциклогексане	$CH_3\dot{S} \longrightarrow \dot{H} + CH_2S$	313	>0,1
трет-Пентилмеркаптан в 3-метилпентане	$(CH_3)_3CCH_2\dot{S}(H)R \longrightarrow (CH_3)_3C\dot{C}H_2 + RSH$	436	0,1
Изопентиловый спирт	$(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}O \longrightarrow (CH_3)_2CH\dot{C}H_2 + CO$	546	0,07±0,02
Метил-N-этилкарбамат	$CH_3\dot{C}HNHCOOCH_3 \longrightarrow CH_3O\dot{C}O + CH_3CHNH$ $CH_3\dot{C}HNHCOOCH_3 \longrightarrow CH_3OCHO + CH_3CH\dot{N}$	365	(6+2)10²
Этил-N-изопропилкарбамат	$(CH_3)_2\dot{C}NHCOOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O\dot{C}O + (CH_3)_2CNH$ $(CH_3)_2\dot{C}NHCOOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OCHO + (CH_3)_2C\dot{N}$	365	(5±1)10⁻²
Бутилацетамид	$CH_3CONH\dot{C}HC_3H_7 \longrightarrow CH_3\dot{C}O + NH{=}CHC_3H_7$	365	(2,7±0,7)10⁻²
Гексаметилендиизоцианат	$OCN(CH_2)_5\dot{C}HNCO \longrightarrow OCN(CH_2)_5CH\dot{N} + CO$	365	(2,1±0,6)10⁻²
	$OCN(CH_2)_5CH\dot{N} \longrightarrow HCN + OCN(CH_2)_4\dot{C}H_2$	**254**	**(1,2±0,5)10⁻²**

Продолжение

Соединение	Реакция	λ, нм	φ
трет-Бутилмеркаптан в 3-метилпентане	$(CH_3)_3C\dot{S}(H)R \longrightarrow (CH_3)_3\dot{C} + RSH$	436	0,02
	$(CH_3)_3CS\dot{S}(H)C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C\dot{S}_2 + (CH_3)_3CH$	436	$(1,5+0,5)10^{-3}$
	$(CH_3)_3C\dot{S}_2 \longrightarrow (CH_3)_3\dot{C} + S_2$	365	$(3,0\pm1,5)10^{-6}$
Пропиленкарбонат	$CH_3CH{-}\dot{C}H\ (OC(O)O) \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH{=}CH\ (OC(O)O)$	313	$\sim10^{-2}$
	$CH_3CH{-}\dot{C}H\ (OC(O)O) \longrightarrow CH_3CHO + H\dot{C}O + CO$	365	$(5+2)10^{-4}$
2,3-Диметилбутан	$(CH_3)_2\dot{C}CH(CH_3)_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CHC(CH_3)_2$	254	$(1,0+0,2)10^{-2}$
Ацетилпероксид в 3-метилпентане	$\dot{C}H_2COOOOCCH_3 \longrightarrow 2\dot{C}H_3 + H\dot{C}O + ?$	313	$(2,0\pm0,4)10^{-3}$ для $\dot{C}H_3$ $(1,2\pm0,2)10^{-3}$ для $H\dot{C}O$
Полиэтилен	$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \longrightarrow \sim CH{=}CHCH_2\sim + \dot{H}$	<300	0,2 [36]
	$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_3 + CH_2{=}CH\sim$	<300	$8\cdot10^{-3}$ [36]
	$\sim CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow \sim CH_2CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3$	<300	$4\cdot10^{-3}$ [36]
	$\sim CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow \sim CH_2CH_2\dot{C}H_2\sim + C_2H_4$		$1\cdot10^{-3}$ [36]

Соединение	Реакция	λ, нм	φ
Полиакриламид	$\sim CH_2\dot{C}(CONH_2)CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2C({=}C{=}O)CH_2\sim + \dot{N}H_2$	313	~0,2
Поливинилпирролидон	$\sim CH_2\dot{C}CH_2\sim\ (C(O)NCH_2{-}CH_2{-}CH_2) \longrightarrow \sim CH_2CCH_2\sim\ ({=}N(CH_2)_3\dot{C}O)$	313	$0,2\pm0,1$
Поливинилацетат	$\sim CH_2\dot{C}(OCOCH_3)CH_2\sim \longrightarrow CH_3\dot{C}O + \sim CH_2C(O)CH_2\sim$	313	$0,12\pm0,04$
Полиакриловая кислота	$\sim CH_2\dot{C}(COOH)CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2C({=}C{=}O)CH_2\sim + \dot{O}H$	313	$>0,1$
Полиметилметакрилат	$\sim C(CH_3)(COO\dot{C}H_2)CH_2C(CH_3)(COOCH_3)\sim \longrightarrow \sim C(CH_3)(CHO)CH_2C(CH_3)(COOCH_3)\sim + H\dot{C}O$	313	$(8\pm4)10^{-2}$
	$\sim C(CH_3)(COOCH_3)\dot{C}HC(CH_3)(COOCH_3)\sim \longrightarrow \sim C(COOCH_3){=}CHC(CH_3)(COOCH_3)\sim + \dot{C}H_3$	254	$(4\pm2)10^{-3}$
	$\sim C(CH_3)(COOCH_3)\dot{C}HC(CH_3)(COOCH_3)\sim \longrightarrow \sim C(CH_3){=}CHC(CH_3)(COOCH_3)\sim + CH_3O\dot{C}O$	254	$(1,0\pm0,5)10^{-3}$
Поливинилбутираль	$\sim CHCH_2{-}CH\sim\ (O\dot{C}(C_3H_7)O) \longrightarrow \sim CHCH_2\dot{C}H\sim\ (OC(C_3H_7){=}O)$	254	$(4,0\pm2,0)10^{-2}$
	$\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2CH{=}CH_2 + \dot{R}$	254	$(4\pm2)10^{-2}$
Поливиниленкарбонат	$\sim\dot{C}{-}CH\sim\ (OC(O)O) \longrightarrow \sim C{=}CH + \dot{C}H{-}CH\sim\ (OC(O)O)\ (OC(O)O)$	254	$(5,5\pm1,0)10^{-3}$

Продолжение

Соединение	Реакция	λ, нм	φ
Полипропилен	$R\dot{S}O_2 \longrightarrow \dot{R} + SO_2$	365	$(3\pm1)10^{-8}$
	$\sim CH(CH_3)\dot{C}HCH(CH_3)\sim \longrightarrow \dot{C}H_3 + \sim CH{=}CHCH(CH_3)\sim$	254	$(2,0\pm0,3)10^{-4}$
Полиформальдегид	$\sim O\dot{C}HO\sim \longrightarrow \sim CHO + \dot{C}H_2O\sim$	313	$(2\div3)10^{-8}$
Поли-4-метилпентен-1	$\sim CH_2\underset{CH_2\dot{C}(CH_3)_2}{\underset{\mid}{C}H}CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\underset{CH{=}CHCH_3}{\underset{\mid}{C}H}CH_2\sim + \dot{C}H_3$	254	$(4,0\pm0,3)10^{-4}$
Сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена	$R\dot{S}O_2 \longrightarrow \dot{R} + SO_2$	365	$(3\pm1)10^{-4}$
Полиизобутилен	$\sim C(CH_3)_2\dot{C}HC(CH_3)_2\sim \longrightarrow \dot{C}H_3 + \sim C(CH_3){=}CHC(CH_3)_2\sim$	254	$(1,3\pm0,4)10^{-4}$
	$\sim C(CH_3)_2\dot{C}HC(CH_3)_2\sim \longrightarrow \sim CH{=}C(CH_3)_2 + \dot{C}H_2C(CH_3)_2\sim$	254	$(5\div10)10^{-6}$

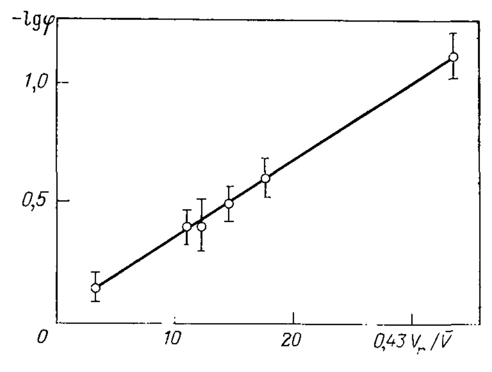


Рис. 2.4. Зависимость квантовых выходов диссоциации ацильных радикалов от параметра $V_r/\bar{V}$ при действии света с $\lambda=546$ нм при 77 К [11]

кале осуществляется разрыв связи, находящейся в α- или β-положении по отношению к свободной валентности, и образующиеся при этом продукты не реагируют друг с другом с восстановлением исходного радикала, квантовые выходы реакций составляют $10^{-2}\div1$.

Естественно ожидать, что именно для реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе в наибольшей степени должно проявляться влияние на их квантовые выходы размеров образующихся при диссоциации частиц, «жесткости» используемых матриц, избытка энергии, уносимого продуктами диссоциации. В последние годы для оценки эффективности образования стабилизированных радикалов при фотолизе простых молекул, процессов *транс-цис*-фотоизомеризации алкилазосоединений в твердой фазе [28] стали широко использовать представления свободно-объемной модели [56]. Метод расчета квантовых выходов в рамках этой модели основывается на предположении о том, что вероятность осуществления реакции равна вероятности сосредоточения вблизи превращающейся частицы среднего свободного объема $\bar{V}$, не меньшего чем объем атома, радикала или молекулы V_r, выходящей из «клетки». В этом случае квантовый выход φ может быть записан следующим образом:

$$\varphi = \exp(-\alpha V_r/\bar{V}),$$

где α — коэффициент пропорциональности; $\bar{V}$ — средний термодинамический свободный объем, приходящийся на молекулу матрицы.

Для определения свободного объема можно использовать соотношение, связывающее долю свободного объема $f=\bar{V}/V_0$ и вязкость матрицы η [28]:

$$f = 1/(\ln\eta + 21,6).$$

Исследование выбранной в качестве модельной реакции фотодиссоциации ацильных радикалов [$H\dot{C}O$, $CH_3\dot{C}O$, $(CH_3)_2CH\dot{C}O$, $C_2H_5\dot{C}O$, $(CH_3)_3C\dot{C}O$, $(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}O$] в различных спиртах и углеводородах при 77 К показало [11], что эффективность процесса удовлетворительно описывается в рамках свободнообъемной модели (рис. 2.4). Несмотря на приближенность, такого рода оценки дают важную информацию о меха-

Таблица 2.5. Соотношение квантовых выходов ϰ [расчет по формуле (10)] реакций фотодиссоциации радикалов по различным направлениям [14, 36]

Соединение	Реакция	$\varphi \cdot 10^3$	ϰ
Полиэтилен	$\sim CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow \sim CH_2CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3$	4	~8
	$\longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_3 + C_2H_4$	1	
Полиметилметакрилат	$\sim \dot{C}(CH_3)(COOCH_3)CH\sim \longrightarrow \sim C(COOCH_3){=}CH\sim + \dot{C}H_3$	4	~4
	$\longrightarrow \sim C(CH_3){=}CH\sim + CH_3O\dot{C}O$	1	
Диметиламин	$\dot{C}H_2NHCH_3 \longrightarrow CH_2{=}NCH_3 + \dot{H}$	200	~200
	$\longrightarrow CH_2{=}NH + \dot{C}H_3$	1	

низме процесса, поскольку наблюдаемая в [11] корреляция между квантовыми выходами диссоциации ацильных радикалов и размерами алкильных заместителей указывает на то, что наиболее существенное влияние на эффективность процесса оказывает изменение геометрии радикалов при их переходе в возбужденное состояние (для радикала $H\dot{C}O$ угол H—C—O при этом изменяется от 180 до 120°), а не стадия разделения и стабилизации образующихся продуктов реакции — алкильных радикалов и CO.

Представлениями свободнообъемной модели можно пользоваться для приближенной оценки квантовых выходов реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов в тех случаях, когда реакции осуществляются по нескольким направлениям из одного возбужденного состояния [14, 36] (табл. 2.5). В этом случае соотношение квантовых выходов этих реакций может быть записано в следующем виде:

$$\varphi_1/\varphi_2 = \varphi_1^{V_1/V_2 - 1}, \qquad (10)$$

где V_1 и V_2 — объемы частиц, выходящих из «клетки».

Аналогичным образом, исследуя реакции диссоциации одного и того же электронно-возбужденного радикала в различных матрицах, можно по соответствующим квантовым выходам оценивать значения $\bar{V}$ и тем самым судить о «жесткости» этих матриц в условиях фотолиза.

В некоторых случаях исследование реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов в матрицах различной жесткости позволяет уточнить механизм процессов. Так, при

исследовании фотохимических реакций сульфенильных радикалов $(CH_3)_3CS\dot{S}(H)C(CH_3)_3$ при 77 К было обнаружено образование радикалов $\cdot C(CH_3)_3$ и $(CH_3)_3CS_2\cdot$, что связывали с протеканием следующих реакций [57]:

$$(CH_3)_3CS\dot{S}(H)C(CH_3)_3 \xrightarrow{h\nu}$$

$$\longrightarrow [(CH_3)_3CSSH + \dot{C}(CH_3)_3] \longrightarrow (CH_3)_3\dot{C} + (CH_3)_3CSSH$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C\dot{S}_2 + (CH_3)_3CH.$$

Эксперименты, выполненные с матрицами различной жесткости, подтвердили предложенный в [57] механизм и показали, что соотношение квантовых выходов образования *трет*-бутильных и пертиильных радикалов увеличивается с уменьшением жесткости среды (табл. 2.6).

Скорость реакций в твердой фазе должна сильно зависеть от характера и масштаба перемещений, необходимых для ее осуществления. Поскольку процессы перестройки молекул матрицы в твердой фазе характеризуются достаточно высокими энергетическими барьерами, скорость твердофазной реакции может оказаться чувствительной к любым источникам энергии, облегчающим эту перестройку. Для рассматриваемых реакций электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе естественно было ожидать изменения их эффективности в зависимости от энергии фотона. Это связано с тем, что в фотохимических реакциях, за исключением процессов, происходящих из нерелаксированного состояния, при переходе радикала из франк-кондоновского в реакционноспособное возбужденное состояние в промежутке времени между поглощением кванта света и протеканием первичной реакции происходит выделение значительной части энергии поглощенного фотона, диссипирующей в матрицу и облегчающей процессы ее структурной перестройки. При этом временно́й интервал, в течение которого в среду может диссипировать избыточная колебательная энергия, ограничивается внутримолекулярной колебательной релаксацией; кон-

Таблица 2.6. Относительная эффективность образования трет-бутильных и пертиильных радикалов при фотолизе радикалов $(CH_3)_3CS\dot{S}(H)C(CH_3)_3$ в различных матрицах при 77 К

Матрица	$\bar{V}\cdot 10^{30}$, м³	$\varphi_{\dot{C}(CH_3)_3}/\varphi_{(CH_3)_3C\dot{S}_2}$
2-Метилоктан	3,8	≫3,3
3-Метилгексан	4,2	1,3
3-Метилпентан	4,3	1,0

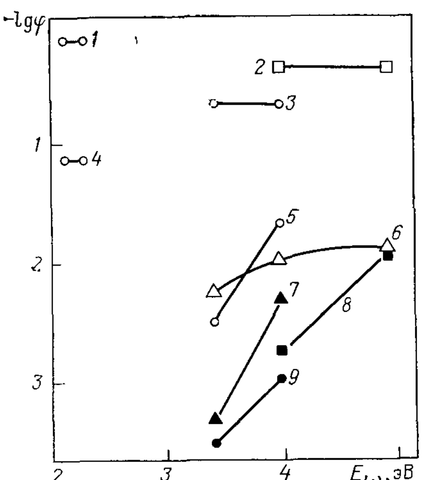


Рис. 2.5. Зависимость квантовых выходов реакций фотодиссоциации радикалов при 77 К от энергии фотона:

1 — $CH_3\dot{C}O$ в метаноле; *2* — радикалы I в 2,4,4,6-тетраметил-1,5-диоксане; *3* — $\dot{C}H_2NHCH_3$ в диметиламине; *4* — $(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}O$ в изопентиловом спирте; *5* — $R\dot{S}O_2$ в полипропилене; *6* — срединные макрорадикалы II в поливиниленкарбонате; *7* — радикалы III в пропиленкарбонате; *8* — радикалы IV в поливинилбутирале; *9* — $R\dot{S}O_2$ в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

станта скорости этого процесса для 3-метилгексильного радикала составляет $(5\div8)10^{12}$ $с^{-1}$ [58].

На рис. 2.5 приведены зависимости квантовых выходов реакций фотодиссоциации различных радикалов от энергии фотона в пределах одной полосы электронного поглощения.

H_3C, CH_3, CH_3, O, O, $\dot{C}—CH_3$ — I; $\sim\dot{C}—CH\sim$, O, O, CO — II; $H_3C—\dot{C}—CH_2$, O, O, CO — III; $\sim$, $\sim$, O, O, $\dot{C}—C_3H_7$ — IV

Экспериментальный материал показывает, что изменение энергии фотона по-разному влияет на эффективность реакций однотипных низко- и высокомолекулярных радикалов и не сказывается на эффективности процессов фотодиссоциации при квантовых выходах, больших $(5\div7)10^{-2}$, что указывает на важную роль процессов структурной реорганизации матрицы в реакциях электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе.

В некоторых случаях процессы диссоциации электронно-возбужденных радикалов сопровождаются образованием частиц, которые могут как выходить за пределы «клетки» и стабилизироваться, так и реагировать в ней с образованием новых радикалов. При этом как сама возможность этих реакций, так и соотношение их квантовых выходов определяются структурной организацией ближайшего окружения реагирующего радикала, т. е. структурой «клетки». Вследствие этого фотохимические реакции радикалов одной природы в различных матрицах могут приводить к образованию различных продуктов. Например, действие света на радикалы N-алкилкарбаматов приводит к образованию

как алкоксикарбонильных, так и алкилиминных радикалов:

$$CH_3\dot{C}HNHCOOCH_3 \xrightarrow{h\nu}$$

$$\longrightarrow [CH_3CH{=}NH + CH_3O\dot{C}O] \longrightarrow CH_3CH{=}NH + CH_3O\dot{C}O \qquad (11)$$

$$\longrightarrow CH_3CH{=}\dot{N} + CH_3OCHO \qquad (12)$$

$$\sim CH_2\dot{C}HNHCOOCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2CH{=}NH + \sim CH_2O\dot{C}O,$$

в то время как фотодиссоциация однотипных радикалов в алифатических полиуретанах на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутан- и 1,6-гександиолов приводит к образованию лишь алкоксикарбонильных радикалов.

Авторы [5] связывают это с жесткой фиксацией сегментов макромолекул системой водородных связей, исключающей необходимую для образования алкилиминных радикалов подвижность фрагментов полимерной цепи. Изменение энергии поглощенного фотона несколько изменяет соотношение между квантовыми выходами реакций (11) и (12) в метил-N-этилкарбамате [14]:

λ, нм	365	313
φ реакции (11)	$(10\pm5)10^{-3}$	$(3\pm1)10^{-3}$
реакции (12)	$(5\pm1)10^{-2}$	$(7\pm2)10^{-2}$

но не влияет на направление диссоциации радикалов в алифатических полиуретанах.

2.5. ФОТОРАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

При исследовании реакций электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе было обнаружено, что во многих случаях происходит образование стабильных продуктов и восстановление исходных радикалов, способных вновь поглощать свет и приводить к многократному повторению цикла реакций, т. е. к осуществлению фоторадикальной цепной реакции.

Впервые такого рода процессы были обнаружены при исследовании фотохимических реакций радикалов, образующихся при сенсибилизированном пероксидом водорода фотолизе метанола [59], прямом фотолизе ацетальдегида при 77 К [60], фотолизе γ-облученного политетрафторэтилена [61]. Авторы [59] установили, что количество газообразных продуктов фотолиза (водород, монооксид углерода, метан) в несколько десятков раз превышает количество распавшегося инициатора.

В γ-облученном политетрафторэтилене [61] результаты измерения концентрации радикалов методом ЭПР и фторид-ионов методом ториметрического титрования, образующихся при гидролизе продукта реакции электронно-возбужденных перок-

сидных радикалов — фторфосгена, также показывают, что при 300 К на один исчезнувший пероксидный радикал выделяется от 25 до 45 молекул фторфосгена:

$$\rightarrow \sim CF_2CF_2\dot{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2CF_2O + \sim CF_2\dot{C}F_2$$
$$\sim CF_2\dot{C}F_2 + O_2 \longrightarrow \sim CF_2CF_2\dot{O}_2$$

Сопоставление кинетических уравнений, описывающих протекание цепной неразветвленной реакции

$$\dot{R} + A \xrightarrow{k_1} Пр + \dot{R}_{(1)}$$
$$\dot{R}_{(1)} + B \xrightarrow{k_2} Пр + \dot{R}$$

и фоторадикальной цепной реакции

$$\dot{R}^{*} + A \longrightarrow Пр + \dot{R}_{(1)}$$
$$\dot{R}_{(1)} + B \longrightarrow Пр + \dot{R}$$

показывает, что они идентичны при формально-кинетическом рассмотрении:

$$k_1[A] = \varepsilon_R \varphi I, \qquad (13)$$

(где I — интенсивность света) при условии малых оптических плотностей, т. е. сравнительно невысоких концентрациях радикалов, что наиболее часто реализуется в экспериментах. Характеризуя эффективность протекания термических реакций временем жизни радикалов τ и используя выражение (13) для эффективной константы скорости фоторадикальной реакции

$$k_{эфф} = \varepsilon_R \varphi I,$$

оказалось возможным найти количественный критерий осуществимости фоторадикальных цепных реакций [62]:

$$\varepsilon_R \varphi I \tau \gg 1.$$

Поскольку в условиях низкотемпературного фотолиза, совместного действия ионизирующего излучения и света величина τ велика (10^4—10^6 с), то практически при всех реальных значениях ε_R, φ и I возможно осуществление фоторадикальных цепных реакций. Уменьшение величины τ при переходе к реакциям электронно-возбужденных радикалов при повышенных температурах в твердой и жидкой фазах в ряде случаев исключает возможность осуществления цепных процессов, а в других — они по-прежнему имеют место. Аналогичное влияние может оказывать и изменение величины I при переходе к обычным для поверхности земли интенсивностям солнечного света; это необходимо учитывать, например, при оценке возможности фото-

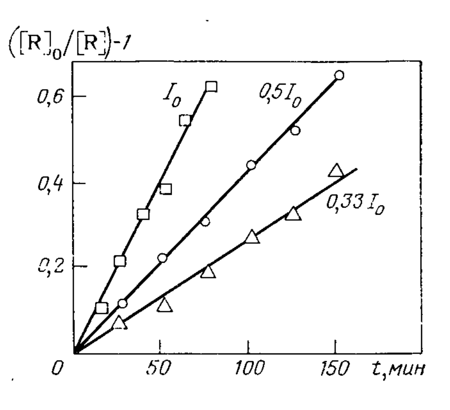


Рис. 2.6. Линейные анаморфозы кинетических кривых фоторекомбинации срединных макрорадикалов в полиакриловой кислоте при 77 К [14]

радикального старения полимеров. В то же время в соответствии с данными [63] фоторадикальное окисление полистирола осуществляется при обычных температурах и интенсивностях солнечного света.

Характерной особенностью фоторадикальных цепных реакций в твердой фазе является то, что лимитирующей стадией реакции обрыва цепи является реакция ее продолжения, поскольку в каждом звене цепи происходит перемещение свободной валентности в результате осуществления реакций диссоциации или замещения вплоть до рекомбинации радикалов. Изменение концентрации радикалов от времени действия света в этом случае выражается следующей зависимостью:

$$[R]^{-1} = [R]_0^{-1} + \frac{2}{3}\pi\lambda^3\varepsilon\varphi It,$$

где $[R]$ и $[R]_0$ — текущая и начальная концентрация радикалов; λ — длина элементарного перемещения за один акт.

Независимо от конкретного механизма фоторадикальных цепных реакций это выражение справедливо для процессов фоторекомбинации радикалов в полиолефинах [64], политетрафторэтилене [61], полиуретанах и полиакриловой кислоте [14] (рис. 2.6).

Поскольку в ходе фоторадикальной цепной реакции уменьшается концентрация радикалов, длина цепи, равная отношению скоростей реакций продолжения и обрыва цепи, возрастает с увеличением времени фотолиза:

$$\nu = \frac{W_{пр}}{W_{об}} = \frac{3}{2\pi\lambda^3[R]_0} + \varepsilon\varphi It.$$

На практике для оценки длины цепи фоторадикальной цепной реакции чаще всего используют отношение количества образовавшихся молекул продукта к количеству прорекомбинировавших радикалов в определенный момент времени. Измеренные таким образом значения длины цепи линейно связаны с временем фотолиза в различных соединениях, где осуществляются фоторадикальные цепные реакции [14, 65] (рис. 2.7). Нелинейность на начальных участках этих зависимостей, не приведенных на рис. 2.7, связана с неоднородностью пространственного распределения радикалов, полученных в резуль-

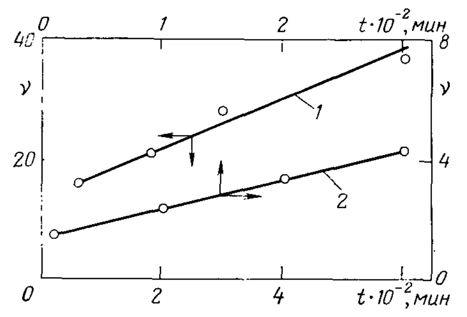


Рис. 2.7. Зависимость длины цепи фоторадикальных цепных реакций от времени фотолиза в полиизобутилене (*1*) и поливинилацетате (*2*) при 77 К

тате действия ионизирующего излучения на твердые замороженные растворы и полимеры.

Осуществление фоторадикальных цепных реакций приводит к значительным изменениям в составе и свойствах веществ, в которых первоначально при различных воздействиях были получены радикалы.

2.6. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

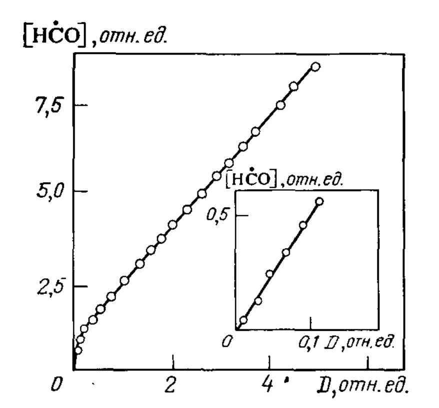
Переход радикалов в электронно-возбужденное состояние, образование продуктов их реакций — это процессы, которые в твердой фазе требуют определенного пространственного расположения реагирующих частиц и продуктов их превращения, вызывают изменения в структуре молекул окружения, создают локальные напряжения, приводят к различным конформационным состояниям частиц. Большие энергетические барьеры для процессов пространственного перемещения частиц в твердой фазе приводят к замедленности релаксационных процессов, связанных с такого рода перемещениями, и вызывают появление сложных кинетических закономерностей протекающих в твердой фазе реакций — кинетической неэквивалентности [66]. Суть ее в том, что в твердой фазе существует практически невосстанавливающееся за время эксперимента распределение химически идентичных частиц по реакционной способности. Кинетический анализ неэквивалентности дан в [67]. Явление кинетической неэквивалентности было обнаружено у большого числа термических реакций, а также у процессов фотоизомеризации азосоединений и фотохимических реакций обмена лигандов в твердой фазе.

Поскольку реакции электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе являются типичными твердофазными процессами, естественно ожидать, что и для них должны наблюдаться специфические кинетические закономерности. Впервые необычный характер кинетических кривых накопления продуктов реакций электронно-возбужденных радикалов был обнаружен при исследовании фотопроцессов в поливиниленкарбонате [15]. Как видно из рис. 2.8, на кинетической кривой накопления формильных радикалов, образующихся при фотодиссоциации срединных

макрорадикалов

$$\sim HC-\dot{C}\sim \ (O-CO-O\ \text{цикл}) \xrightarrow{h\nu} \sim C{=}CH\ (O-CO-O\ \text{цикл}) + CO + H\dot{C}O + \sim CH{=}O,$$

имеется два четко выраженных линейных участка: короткий, соответствующий менее чем 1% превращения срединных макрорадикалов, с относительно высоким квантовым выходом, и более протяженный, соответствующий более чем 10% превращения срединных макрорадикалов, с относительно низким квантовым выходом. Поскольку поливиниленкарбонат является аморфным полимером, наблюдаемое различие в кинетическом поведении срединных макрорадикалов в реакции фотодиссоциации не связано с их первоначальной стабилизацией в различных по фазовому состоянию областях. Наблюдаемый характер дозовых зависимостей легко объясняется в предположении исходного бимодального распределения срединных макрорадикалов по реакционной способности, однако значения параметров этого распределения, полученные в [15] ($\varphi'_{313}=0,56$, $\varphi_{313}=4\cdot10^{-3}$, $\beta=0,07$ и $\varphi'_{365}=0,28$, $\varphi_{365}=1,4\cdot10^{-3}$, $\beta=0,05$, где β — доля радикалов с относительно высокой реакционной способностью φ'), трудно объяснимы и, скорее всего, далеки от реальных значений. Более точной является модель, предложенная для объяснения кинетики фотохимической реакции обмена лигандов в твердой фазе [68], в которой предполагается, что в ходе реакции происходит не только расходование высокореакционноспособных частиц, но



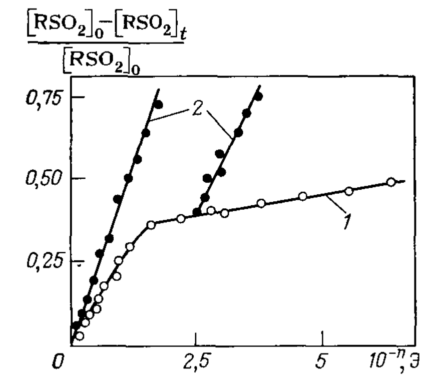


Рис. 2.8. Накопление формильных радикалов при фотолизе срединных макрорадикалов в поливиниленкарбонате при 77 К в зависимости от дозы поглощенного света с $\lambda=313$ нм [15]

Рис. 2.9. Кинетика расходования сульфонильных радикалов в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом при фотолизе светом с $\lambda=365$ нм (*1*; $n=6$) и $\lambda=313$ нм (*2*; $n=5$) при 77 К [69] (*D* — доза излучения)

и их восстановление вследствие реорганизации окружения при диссипации энергии поглощенных фотонов в среде. В результате этого устанавливается новое стационарное распределение частиц по реакционной способности.

Другим примером кинетической неэквивалентности являются процессы фотодиссоциации сульфонильных радикалов $R\dot{S}O_2$ в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и в полипропилене [69] (рис. 2.9). Кинетическая кривая расходования сульфонильных радикалов при действии света с $\lambda=365$ нм имеет два четко выраженных линейных участка. Конкретный механизм фотопревращений сульфонильных радикалов, по мнению авторов [69], позволяет объяснить наблюдаемый характер кинетических кривых установлением нового стационарного распределения радикалов по реакционной способности вследствие рассеяния энергии фотохимически «неактивных» фотонов.

Кинетика расходования сульфонильных радикалов сразу после получения при действии света $\lambda=313$ и 365 нм существенно различается. Отсутствие нелинейности на дозовой зависимости расходования сульфонильных радикалов показывает, что в этом случае явление кинетической неэквивалентности уже не проявляется: значения квантовых выходов совпадают со значениями, измеренными при действии света $\lambda=313$ нм на относительно малореакционноспособные (при действии света $\lambda=365$ нм) радикалы. Таким образом, удалось наблюдать влияние энергии фотона на кинетическую неэквивалентность радикалов в твердой фазе, указывающее на то, что исходное распределение макрорадикалов по реакционной способности определяется наряду с другими факторами и энергией фотона.

Приведенные выше результаты показывают: наблюдать кинетическую неэквивалентность в реакциях электронно-возбужденных радикалов удается не во всех условиях, что, с одной стороны, обусловлено малой долей относительно реакционноспособных частиц и необходимостью исследовать кинетику реакции при малых степенях превращения, а с другой — с нивелирующим действием энергии фотона или других факторов, восстанавливающих распределение частиц по реакционной способности.

2.7. ФОТОРАДИКАЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Процесс фотостарения реального полимерного материала представляет собой совокупность взаимосвязанных фотохимических и термических реакций радикалов. Говоря о фоторадикальном старении полимеров, мы имеем в виду вклад реакций электронно-возбужденных макрорадикалов в изменение функционального состава и структуры высокомолекулярных соединений. Ограничение молекулярной подвижности в полимерах при температурах ниже температур стеклования или плавления способствует стабилизации радикалов, являющихся промежуточными продуктами различных химических превращений, происходящих при старении полимеров [67, 70]. В табл. 2.7 приведены данные о температурных областях гибели макрорадикалов в некоторых полимерах.

Таблица 2.7. Температурные области гибели макрорадикалов в некоторых карбо- и гетероцепных полимерах [14, 71]

Полимер	Температура стеклования $T_{ст}$, К	Температура гибели радикалов, К			
		$R\dot{C}H_2$	$R\dot{C}XY$	срединные	$R\dot{O}_2$
Полиэтилен	188	120—140	—	200—300	260—280
Полипропилен	256	90	120—140	200—270	250—290
Полиизобутилен	200	90	200—220	200—220	200—220
Полистирол	370	120—140	330—350	—	260—280
Полиметилметакрилат	380—390	90	330—350	—	260—280
Поливиниловый спирт	358	120—140	—	330—360	200—220
Полиметиленоксид	250	250—270	—	350—370	200—220
Поликапроамид	320	120	—	280—290	—
Поливинилбутираль	—	—	170—180	190—200	—

Из данных, приведенных в табл. 2.7, видно, что фотохимические реакции макрорадикалов могут иметь место в достаточно широком интервале температур и тем самым вызывать химические превращения в полимерах, приводя к их фоторадикальному старению. При этом необходимо отметить, что во многих прозрачных для УФ-света полимерах макрорадикалы являются хромофорными частицами, обладающими существенным длинноволновым сдвигом по сравнению со спектром поглощения исходного вещества, а осуществление фоторадикальных цепных реакций приводит к кардинальным изменениям состава и структуры полимеров.

Фотохимические реакции макрорадикалов могут следующим образом влиять на фоторадикальное старение полимеров.

1. Приводить к разрушению функциональных групп полимера, но не затрагивать его основную цепь. Образующиеся в ходе этих процессов новые функциональные группы могут оказаться хромофорными и приводить к разрушению полимера уже непосредственно при поглощении ими света либо обладать большей реакционной способностью в химических реакциях, например, окисления.

2. Приводить к разрушению основной цепи полимеров и тем самым оказывать максимальное влияние на изменение физико-химических свойств полимеров.

3. Приводить к образованию радикалов или промежуточных продуктов, вызывающих при своих реакциях структурирование полимеров.

Первый случай реализуется практически во всех исследованных к настоящему моменту времени карбо- и гетероцепных по-

лимерах, второй — в полиоолефинах, поливиниленкарбонате, поливинилбутирале, различных гетероцепных полимерах, третий — в поливинилпирролидоне, полиакриловой кислоте, полиакриламиде.

Полиолефины. Наиболее подробно реакции электронно-возбужденных макрорадикалов исследованы в полиэтилене [36], полипропилене и полиизобутилене [14]. При различных воздействиях в этих полимерах образуются алкильные, аллильные, полиеновые и соответствующие пероксидные макрорадикалы. Основным направлением реакций электронно-возбужденных аллильных радикалов, как уже отмечалось ранее, является отрыв атома водорода от молекул матрицы, приводящий к фотостимулированной рекомбинации макрорадикалов. В литературе нет данных о возможном влиянии такого рода процессов на изменение структуры и функционального состава полиолефинов, можно лишь предположить, что это может приводить к образованию сшивок.

Наибольшее влияние на изменение молекулярной массы полиолефинов, их структуры и функционального состава оказывают реакции электронно-возбужденных алкильных макрорадикалов, способных диссоциировать с разрывом С—С-связей. В качестве примера таких процессов можно привести фотохимические реакции различных алкильных макрорадикалов в полиэтилене [36], приводящие к образованию сшивок, разрывов основной цепи, накоплению низкомолекулярных продуктов и двойных связей в основной цепи полимера:

$$\begin{array}{ll} \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2CH{=}CH\sim + \dot{H} & \varphi = 0{,}2 \\ \dot{H} + \sim CH_2CH_2CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim + H_2 & \nu = 19 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \begin{matrix} \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \\ \sim CH_2CH_2CH_2\sim \end{matrix} \xrightarrow{h\nu} \begin{matrix} \sim CH_2CHCH_2\sim \\ \vert \\ \sim CH_2CHCH_2\sim \end{matrix} + \dot{H} & \varphi = 0{,}1 \\ \dot{H} + \sim CH_2CH_2CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim + H_2 & \nu = 14 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \sim CH_2\dot{C}HCH_3 \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2\dot{C}H_2 + C_2H_4 & \varphi = 1\cdot 10^{-3} \\ \sim CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_3 & \nu = 3 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH\sim & \varphi = 8\cdot 10^{-3} \\ \sim CH_2\dot{C}H_2 + \sim CH_2CH_2CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2CH_3 + \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim & \nu = 1{,}8 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2CH{=}CH_2 + \dot{C}H_2CH_2\sim & \\ \sim CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_3 & \\ \sim CH_2\dot{C}HCH_3 \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3 & \varphi = 4\cdot 10^{-3} \\ \dot{C}H_3 + \sim CH_2CH_2CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim + CH_4 & \nu = 1 \end{array}$$

Фотохимические реакции пероксидных макрорадикалов приводят к разрушению основной цепи полиолефинов [34].

Из приведенных данных следует, что в полиолефинах фотохимические реакции алкильных и пероксидных макрорадикалов могут приводить к разрушению основной цепи полимеров, однако эффективность такого рода процессов становится значительной лишь при низких температурах или достаточно высоких скоростях образования макрорадикалов.

Полиметилметакрилат. В полиметилметакрилате при различных воздействиях образуются следующие макрорадикалы, поглощающие свет в области длин волн $\lambda \leqslant 300—370$ нм:

$$\sim C(CH_3)(COOCH_3)\dot{C}HC(CH_3)(COOCH_3)\sim (\dot{R}_{(1)}),$$

$\sim CH_2C(CH_3)(COO\dot{C}H_2)CH_2\sim (\dot{R}_{(2)})$. Наиболее подробно механизмы фоторадикальных процессов в полиметилметакрилате рассмотрены в [14, 72—74], откуда следует, что макрорадикалы вступают в следующие реакции:

$$\dot{R}_{(1)} - \begin{cases} \xrightarrow{h\nu} \sim \underset{\substack{\vert \\ CH_3}}{C}(COOCH_3)CH{=}C(COOCH_3)\sim + \dot{C}H_3 \\ \xrightarrow{h\nu} \sim \underset{\substack{\vert \\ CH_3}}{C}(COOCH_3)CH{=}\underset{\substack{\vert \\ CH_3}}{C}\sim + CH_3O\dot{C}O \end{cases}$$

$$\dot{R}_{(2)} \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2C(CHO)CH_2\sim + H\dot{C}O$$

и приводят к разрушению сложноэфирных групп и изменению функционального состава полимера. Разрушение основной цепи полиметилметакрилата происходит при термическом распаде макрорадикалов $\dot{R}_{(1)}$ и $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)CH_2\sim$; последние образуются в полимере в результате вторичных фотохимических реакций [73, 74], при этом продукты фоторадикальных реакций с изолированными двойными связями могут достаточно эффективно акцептировать низкомолекулярные радикалы, обеспечивая образование дополнительного количества макрорадикалов $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)CH_2\sim$, и тем самым ускорять процесс разрушения основной цепи полимера [75].

Поливиниловый спирт, поливинилацетат. В поливиниловом спирте и поливинилацетате образуются преимущественно срединные макрорадикалы $\sim CH_2\dot{C}(OH)CH_2\sim$ и $\sim CH_2\dot{C}(OCOCH_3)CH_2\sim$, эффективно вступающие в реакции диссоциации в электронно-возбужденном состоянии с образованием в основной цепи полимеров хромофорных карбонильных групп [14, 76]:

$$\sim CH_2\dot{C}(OH)CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2C(=O)CH_2\sim + \dot{H}, \qquad (14)$$

$$\sim CH_2\dot{C}(OCOCH_3)CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2C(=O)CH_2\sim + CH_3\dot{C}O.$$

В поливинилацетате (по аналогии с полиметилметакрилатом) снижение молекулярной массы полимера связывают с термическими реакциями срединных макрорадикалов, хотя и отмечают, что возникающие в реакциях электронно-возбужденных радикалов карбонильные группы могут приводить к ускорению фотостарения полимера [14]. В поливиниловом спирте снижение молекулярной массы связано с реакциями электронно-возбужденных макрорадикалов $\sim\dot{C}HC(=O)CH_2\sim$, образующихся при реакциях атомов водорода, возникающих в реакции (14), с полимером [76]:

$$\sim\dot{C}HC(=O)CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH{=}C{=}O + CH_2CH(OH)\sim.$$

Полистирол. При фотолизе или радиолизе полистирола в присутствии кислорода образуются пероксидные макрорадикалы $RO_2\cdot$, которые в электронно-возбужденном состоянии распадаются с образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O, CO_2) и регенерацией макрорадикалов $R\cdot$, восстанавливающих пероксидные макрорадикалы при реакции с кислородом [77]. Длина кинетической цепи такого процесса

$$\dot{R} \xrightarrow{O_2} R\dot{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{R} + \text{Продукты} \xrightarrow{O_2} R\dot{O}_2$$

достигает 10^3—10^4; он приводит к эффективной деструкции полимера в широком диапазоне длин волн (253,7—400 нм), интенсивности и температуры [63].

Поливинилбутираль. В поливинилбутирале при облучении и сенсибилизированном фотолизе при низких температурах образуются макрорадикалы

$$\text{(цикл: } \sim\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH\!\sim,\ O\!-\!\dot{C}(C_3H_7)\!-\!O\text{)} \qquad (\dot{R}_{(1)}),$$

диссоциирующие при действии света с $\lambda \leqslant 350$ нм с образованием макрорадикалов алкильного типа

$\sim CH(OCOC_3H_7)CH_2\dot{C}H\sim$ $(\dot{R}_{(2)})$ [78]. Предложена схема фотохимических и термических реакций, происходящих при фоторадикальном старении поливинилбутираля:

$$\dot{R}_{(1)} \xrightarrow{h\nu} \dot{R}_{(2)} \qquad \lambda \leqslant 350\ нм$$

$$\dot{R}_{(2)} \xrightarrow{h\nu} \dot{R}_x + CH_2{=}CHCH_2\sim \qquad \lambda \leqslant 300\ нм,\ T < 180\ К$$

$$\dot{R}_{(2)} + R_{(1)}H \longrightarrow R_{(2)}H + \dot{R}_{(1)} \qquad T > 140\ К$$

$$\dot{R}_{(2)} + R_{(2)}H \longrightarrow R_{(2)}H + \dot{R}_{(2)} \qquad T \sim 77\ К$$

$$\dot{R}_{(1)} \longrightarrow \dot{R}_{(2)} \qquad T > 190 \div 200\ К$$

$$\dot{R}_{(2)} + \dot{R}_{(2)} \longrightarrow R_{(2)}{-}R_{(2)}, \qquad T > 180\ К$$

из которой следует, что при использовании света с $\lambda \leqslant 300$ нм и при температурах ниже 180 К фоторадикальное старение поливинилбутираля должно сопровождаться разрывами основной цепи полимера в результате диссоциации электронно-возбужденных макрорадикалов $R_{(2)}\cdot$, а при температурах выше 180 К или использовании более длинноволнового света реакции радикалов $R_{(2)}\cdot$ должны приводить к сшиванию полимера. Исследование изменения молекулярно-массового распределения поливинилбутираля при сенсибилизированном ароматическими соединениями фотолизе при различных температурах подтвердило правильность приведенного выше механизма [78]. На примере поливинилбутираля удалось показать, что сшивание и деструкция являются следствием термических и фотохимических реакций одних и тех же макрорадикалов, а относительный вклад процессов структурирования и деструкции определяется спектральным составом света и температурой фотолиза.

Поливинилпирролидон, полиакриловая кислота. Поливинилпирролидон и полиакриловая кислота являются примерами высокомолекулярных соединений, в которых реакции электронно-возбужденных радикалов вызывают процессы структурирования. В поливинилпирролидоне образование сшивок связано с термическими реакциями радикалов алкильного типа, возникающих при диссоциации электронно-возбужденных срединных макрорадикалов [79]:

$$\sim CH_2\dot{C}(N\text{-пирролидон-2-он})\!-\!CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2{-}C({=}N(CH_2)_3\dot{C}O){-}CH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2{-}C({=}N(CH_2)_2\dot{C}H_2){-}CH_2\sim + CO$$

$$(\dot{R}_{(1)})$$

$$\dot{R}_{(1)} + \dot{R}_{(1)} \longrightarrow \text{Сшивка}.$$

В полиакриловой кислоте в отличие от поливинилпирролидона образование сшивок является результатом вторичных фотохимических реакций с участием промежуточного продукта — кетена, возникающего при диссоциации электронно-возбужденных срединных макрорадикалов [14] и накапливающегося в достаточно высоких концентрациях за счет осуществления фоторадикальной цепной реакции.

Гетероцепные полимеры. Фотохимические реакции срединных макрорадикалов, образующихся в полиоксидах, полиамидах и полиуретанах, приводят к разрушению основной цепи полимеров и снижению их молекулярной массы [14]:

$$\sim CH_2\dot{C}HO\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CH_2\dot{C}O + CH_3CH_2O\sim,$$

$$\sim \dot{C}HNHCOCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CHNH + O\dot{C}CH_2\sim,$$

$$\sim \dot{C}HNHCOOCH_2\sim \xrightarrow{h\nu} \sim CHNH + O\dot{C}OCH_2\sim.$$

Однако дальнейшие термические реакции образовавшихся радикалов могут в некоторых полимерах, например в полиамидах и полиуретанах, приводить к образованию сшивок.

Перечисленные выше примеры реакций электронно-возбужденных макрорадикалов в различных полимерах показывают, что для высокомолекулярных соединений, находящихся в застеклованном или кристаллическом состоянии, т. е. в условиях, обеспечивающих протекание фоторадикальных цепных реакций, эти процессы могут быть использованы для модификации полимеров, придания им определенных химических и физических свойств. В частности, на реакциях электронно-возбужденных радикалов основан способ фоторадиационного сшивания полиэтилена; эти реакции используют для ускорения процессов модификации полимерных материалов методом привитой полимеризации.

* * *

Приведенные выше данные о механизмах реакций электронно-возбужденных радикалов подтверждают высказанное ранее [2] предположение о связи между природой, типом возбуждения радикала и направлением его реакций (табл. 2.8).

Как видно из данных, приведенных в табл. 2.8, радикалы с $\pi\sigma^*$-, $\sigma\sigma^*$-, $\sigma\pi^*$-возбуждением вступают практически только в реакции диссоциации, а с $\pi\pi^*$-возбуждением — в реакции замещения. Наблюдаемая для радикалов с $n\pi^*$- (пероксидные радикалы) и $\pi\sigma^*$-возбуждением (алкильные радикалы) способность вступать в реакции как диссоциации, так и замещения связана, по нашему мнению, с их способностью образовывать слабые комплексы с молекулами окружения в основ-

Таблица 2.8. Типы возбуждений и химических превращений некоторых радикалов [2,14]

Возбуждение	Радикалы	Тип реакции
$\pi\sigma^*$	Алкильные	Диссоциация Замещение
	Сложных эфиров	Диссоциация
	Алкоксикарбонильные	То же
	Ацильных пероксидов	»
	Гидроксиалкильные	»
	Простых эфиров	»
	Алифатических альдегидов и кетонов	»
	Карбоновых кислот	»
	Ангидридов кислот	»
	N-Алкилкарбаматов	»
	Изоцианатов	»
	Амидов	»
	α-Аминоалкильные	»
$n\sigma^*$	Тиильные	»
$n\pi^*$	Пероксидные	» Замещение
	Нитроксильные	То же
$\sigma\pi^*$	Ацильные	Диссоциация
$\pi\pi^*$	Аллильные	Замещение
	Диенильные	То же
	Трифенилвердазильные	»
	Перхлортрифенилметильные	»
$\sigma\sigma^*$	Сульфенильные	Диссоциация

ном состоянии. Данные табл. 2.8 показывают, что отмеченная в [2] связь между типом возбуждения и направлением реакции распространяется и на электронно-возбужденные стабильные радикалы (нитроксильные, вердазильные и др.), т. е. является общей для реакций электронно-возбужденных радикалов.

Реакции электронно-возбужденных радикалов в конденсированной и прежде всего в твердой фазе имеют ряд специфических закономерностей (конкурентное протекание реакций, происходящих в «клетке» и связанных с выходом из нее, влияние избыточной энергии на квантовую эффективность и направление реакций; кинетическая неэквивалентность и нивелирующее действие энергии фотона на нее и др.), вызванных влиянием молекул окружения.

Для реакций диссоциации электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе с максимальной эффективностью осуществляются процессы, вызывающие минимальное возмущение молекул окружения (минимальный размер частицы, выходящей из «клетки»; близость структуры молекул окружения и образующихся продуктов). Малые значения квантовых выходов реакций диссоциации ($\varphi < 10^{-2} \div 10^{-3}$) электронно-возбужденных радикалов в твердой фазе, как правило, указывают на сильное влияние на эффективность процесса молекул окруже-

ния; в этих случаях следует ожидать появления зависимости квантового выхода от энергии фотона, кинетической неэквивалентности и других упоминавшихся выше эффектов.

2.8. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
2. *Богатырева А. И., Бучаченко А. Л.*//Усп. химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2171—2204.
3. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К.* Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1976. Вып. 6. 46 с.
4. *Мельников М. Я., Фок Н. В.*//Усп. химии. 1980. Т. 49. № 2. С. 252—282.
5. *Мельников М. Я.*//ЖФХ. 1982. Т. 56. № 12. С. 2915—2927.
6. *Longuett-Higgins H. C., Pople J. A.*//Proc. Phys. Soc. 1955. Pt. A. V. 68. P. 591—600.
7. *Berthenil C.*//C. r. Acad. Sci. 1963. Pt. C. V. 256. N 17. P. 5097—5098.
8. *Герцберг Г.* Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир, 1974. 208 с.
9. *Currie C. L., Ramsay D. A.*//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 2. P. 488—491.
10. *Wendt H. R., Hunziker H. E.*//Ibid. 1979. V. 71. N 12. P. 5202—5205.
11. *Mel'nikov M. Ya.*//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. N 1. P. 105—108.
12. *Мельников М. Я., Разсказовский Ю. В.*//Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 99—118.
13. *Червоненко В. С.* Канд. дис. Фоторадиационные процессы в ряде органических кислородсодержащих соединений. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
14. *Мельников М. Я.* Докт. дис. Механизм и кинетика фоторадикальных процессов в твердой фазе. М., МГУ, 1984.
15. *Михайлик О. М., Мельников М. Я., Фок Н. В.*//ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 4. С. 940—946.
16. *Дубинская А. М., Стрелецкий Л. Н.*//Высокомол. соед. 1982. Сер. А. Т. 24. № 9. С. 1924—1930.
17. *Smith D. R., Pieroni J. J.*//J. Phys. Chem. 1966. V. 70. N 7. P. 2379—2383.
18. *Ohnishi O., Sugimoto S., Nitta I.*//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 10. P. 2647—2653.
19. *Рогинский В. А., Пшежецкий С. Я.*//Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 140—146.
20. *Рогинский В. А., Пшежецкий С. Я.*//Там же. 1970. Т. 4. № 3. С. 240—245.
21. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я.*//Там же. 1969. Т. 3. № 1. С. 74—81.
22. *Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я.*//ДАН СССР. 1963. Т. 152. № 3. С. 665—667.
23. *Milinchuk V. K., Klinshpont E. R., Vasilenko V. V.*//J. Polym. Sci. 1976; Polym. Chem. Ed. V. 14. N 6. P. 1419—1427.
24. *Ершов Ю. А., Луковников А. Ф., Батурина А. А.*//Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 3. С. 597—601.
25. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я.*//Высокомол. соед. 1973. Сер. А. Т. 15. № 9. С. 1963—1966.
26. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К.*//Там же. 1973. Сер. Б. Т. 15. № 1. С. 35—38.
27. *Василенко В. В., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К.*//Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 5. С. 428—437.
28. *Gurman V. S., Pergushov V. I.*//Chem. Phys. 1981. V. 55. N 1. P. 131—135.
29. *Adam F. C., Marshall I. R. H.*//Can. J. Chem. 1976. V. 54. N 24. P. 3833—3838.
30. *Байдер Л. М.* Канд. дис. Фотохимические реакции в некоторых полиолефинах при 77 К. М., МГУ, 1971.
31. *Михайлик В. В., Разсказовский Ю. В., Мельников М. Я.*//ДАН СССР. 1982. Т. 263. № 4. С. 934—937.
32. *Bhattacharya D., Willard J. E.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N 6. P. 962—966.
33. *Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К.*//Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 124—126.
34. *Мельников М. Я.*//ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 136—140.
35. *Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т.*//Там же. 1978. Т. 241. № 2. С. 416—419.
36. *Василенко В. В., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. и др.*//Высокомол. соед. 1980. Сер. А. Т. 22. № 8. С. 1770—1778.
37. *Yu H. T., Sevin A., Kassab E.*//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 5. P. 2049—2059.
38. *Финкельштейн В. И.*//Высокомол. соед. 1967. Сер. А. Т. 9. № 1. С. 70—75.
39. *Сухов Д. А., Вилесов Ф. И.*//Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 2. С. 162—166.
40. *Shiotani N., Chachaty C.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. N 1. P. 28—30.
41. *Moan J.*//Photochem. Photobiol. 1975. V. 22. N 3—4. P. 111—115.
42. *Moan J.*//Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1973. V. 5. N 3. P. 293—300.
43. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К.*//Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 1. С. 16—20.
44. *Shaede E. A.*//Can. J. Chem. 1972. V. 50. N 6. P. 782—791.
45. *Смирнов В. А., Алфимов М. В.*//Химия высоких энергий. 1972. Т. 6. № 2. С. 178—180.
46. *Михайлик О. М., Мельников М. Я., Фок Н. В.*//Там же. 1979. Т. 13. № 3. С. 250—254.
47. *Костин А. К., Кулаков В. В.*//Там же. 1974. Т. 8. № 2. С. 151—155.
48. *Chachaty C., Forshioni A., Desalos J.*//C. r. Acad. Sci. 1970. Pt. C. V. 270. N 5. P. 449—452.
49. *Серопегина Е. Н., Мельников М. Я., Фок Н. В.*//Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 6. С. 532—534.
50. *Давыдов Е. Я., Топтыгин Д. Я., Парийский Г. Б.*//Изв. АН СССР. 1973. Сер. хим. № 5. С. 1054—1061.
51. *Мельников М. Я., Серопегина Е. Н., Разсказовский Ю. В. и др.*//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 442—447.
52. *Пухальская Г. В., Котов А. Г., Пшежецкий С. Я.*//ДАН СССР. 1966. Т. 171. № 6. С. 1380—1383.
53. *Милинчук В. К.* Докт. дис. Свободные радикалы в облученных полимерах. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
54. *Червоненко В. С., Рогинский В. А., Пшежецкий С. Я.*//Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 5. С. 450—451.
55. *Червоненко В. С., Рогинский В. А.*//Там же. 1972. Т. 6. № 1. С. 95—96.
56. *Cohen M. H., Tornball D.*//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 4. P. 1164—1169.
57. *Разсказовский Ю. В.* Канд. дис. Кинетика и механизм процессов, происходящих при фотолизе меркаптанов в стеклообразных матрицах. М., МГУ, 1984.
58. *Wrigley S. P., Rabinovitch B. S.*//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. N 4. P. 363—368.
59. *Шелимов Б. Н., Фок Н. В., Воеводский В. В.*//Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. № 3. С. 534—538.
60. *Малкин Я. Н., Мельников М. Я., Фок Н. В.*//Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 3. С. 281—283.
61. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К.*//Высокомол. соед. 1973. Сер. Б. Т. 17. № 5. С. 332—336.
62. *Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.
63. *Кузина С. И., Михайлов А. И.*//Теор. эксп. химия. 1984. Т. 20. № 3. С. 372—375.
64. *Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я.*//Высокомол. соед. 1970. Сер. А. Т. 12. № 7. С. 1509—1513.
65. *Червоненко В. С., Пшежецкий С. Я.*//Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 6. С. 559—561.
66. *Карпухин О. Н.*//Усп. химии. 1978. Т. 48. № 6. С. 1119—1143.
67. *Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
68. *Vorobiev A. Kh., Gurman V. S.*//J. Photochem. 1982. V. 20. N 2. P. 123—137.
69. *Мельников М. Я., Разсказовский Ю. В., Вагина Л. В.*//Химия высоких энергий. 1985. Т. 20. № 4. С. 343—346.
70. *Эмануэль Н. М.*//Усп. химии. 1979. Т. 48. № 12. С. 2113—2163.
71. *Bulygin P. Yu.*//Pure Appl. Chem. 1972. V. 30. N 1. P. 57—76.
72. *Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.*//Высокомол. соед. 1975. Сер. А. Т. 17. № 7. С. 1504—1509.

73. *Мельников М. Я., Фок Н. В.*//ДАН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 388—391.
74. *Поправко Т. С., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.*//Там же. 1977. Т. 232. № 4. С. 856—859.
75. *Зайцева Н. И., Похолок Т. В., Парийский Г. В. и др.*//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 856—859.
76. *Червоненко В. С., Пшежецкий С. Я.*//Высокомол. соед. 1977. Сер. Б. Т. 19. № 10. С. 783—785.
77. *Kuzina S. I., Mikhailov A. I., Gol'danski V. I.*//Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. N 1. P. 503—510.
78. *Михайлик О. М., Серопегина Е. Н., Мельников М. Я. и др.*//ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 943—947.
79. *Мельников М. Я., Бочкарева Л. И.*//Там же. 1978. Т. 239. № 1. С. 132—134.

ELECTRONICALLY EXCITED RADICALS

M. Ya. Mel'nikov

Summary

A new field of physical chemistry and high energy chemistry — reactions of electronically exsited radicals — is reviewed. The data on the mechanisms and kinetic of reactions of electronically excited radicals, the influence of medium and excitation type on the effectiveness of these processes are presented. The results of investigation of photoradical chain reactions and photoradical degradation of polymers are discussed.

УДК 541.183

3. НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

А. А. Лопаткин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Термодинамика, являясь феноменологической наукой, с самого зарождения была тесно связана с практикой. Не всегда эта связь оказывается простой и очевидной. Есть разделы термодинамики, в которых до сих пор отсутствует надлежащая ясность в отношении связи тех или иных термодинамических величин с величинами, определяемыми в эксперименте. В полной мере это относится к термодинамике поверхностных явлений. Несмотря на то что со времени опубликования основополагающей работы Гиббса прошло более 100 лет, до сих пор существуют разногласия, касающиеся самого подхода к термодинамическому описанию поверхностных явлений, в первую очередь явлений на границе раздела газ (жидкость) — твердое тело.

Конечно, термодинамика — это развивающаяся наука, несмотря на незыблемость ее основ. Изменяется понимание ряда положений, становятся более ясными ограничения и модельный характер термодинамического описания систем и явлений, расширяется круг задач и методов их решения. Такая, может быть, не очень заметная эволюция происходит и во взглядах на термодинамическую теорию поверхностных явлений. Проясняется не вполне понятый вначале и многими не принятый подход Гиббса с его формальным введением избыточных термодинамических величин и соответственно некоторой системы сравнения, которая рассматривается наряду с реальной гетерогенной системой. Избыточные величины в методе Гиббса включают в себя все отклонения от аддитивности, существующие в реальной системе, по сравнению с ее приближенной моделью (широко используемой в физической химии), когда гетерогенная система рассматривается как набор однородных фаз, без учета специфических свойств межфазных границ. В настоящее время строгость и непротиворечивость подхода Гиббса общепризнанны. Признается также, хотя нередко и с оговорками, что этот подход дает результаты, наиболее соответствующие экспериментальным данным по адсорбции, поскольку на опыте можно измерить (или рассчитать из экспериментальных измерений) только избыточные величины. В качестве недостатка метода Гиббса обычно указывают на отсутствие наглядного физического смысла у используе-

мых в нем избыточных величин, на его излишнюю формальность.

Вероятно, именно желание сделать термодинамику адсорбции более наглядной и использовать в ней не избыточные, а «абсолютные» величины* привело к тому, что через сравнительно небольшое время после опубликования работы Гиббса возникло другое направление в термодинамическом описании поверхностных явлений. Это второе направление широко распространено и сейчас и получило название метода слоя конечной толщины, или метода полного содержания. При таком подходе двухфазная система заменяется «трехфазной», где в качестве третьей фазы выделяется неоднородный поверхностный слой, включающий границу раздела фаз. Он выделяется математическими (воображаемыми) поверхностями, лежащими на таком расстоянии от области неоднородности, чтобы объемные фазы уже можно было считать вполне однородными. Все три фазы находятся в равновесии. Адсорбция характеризуется полным содержанием интересующего нас компонента в поверхностной фазе. Одним из преимуществ метода слоя конечной толщины считается то, что если по Гиббсу избыточные величины адсорбции могут быть как положительными, так и отрицательными, в этом методе адсорбция всегда положительна. К недостаткам его можно отнести то, что толщина слоя остается величиной неопределенной, а кроме того, полные величины, характеризующие весь выделенный слой, не могут быть измерены экспериментально. Всякий же переход от избыточных (экспериментальных) величин к полным неизбежно связан с введением каких-то допущений, с определенным произволом в выборе модели, с использованием величин, которые принципиально не могут быть определены из опыта. Особенно существенным этот недостаток должен стать при увеличении давлений и температур, когда избыточный характер термодинамических величин должен проявляться все сильнее и отчетливее, а модель неоднородного граничного слоя (который к тому же нередко рассматривают как несжимаемый и с неизменной толщиной) становится все менее реалистической.

Оба варианта термодинамической теории вначале развивались в основном для границ флюид — флюид [имеются в виду границы газ (пар) — жидкость и жидкость — жидкость]. Постепенно пришлось расширить первоначальный подход Гиббса, чтобы удовлетворить требованиям эксперимента. Некоторым изменениям подвергся и метод слоя конечной толщины. В настоящее время можно считать, что разработка этих двух вариантов термодинамической теории для границ флюидных фаз (при условии, что поверхность раздела является плоской) в основном завершена.

* Этот, по существу неправильный, термин получает в последнее время все большее распространение.

Гораздо больший интерес для практики представляет развитие термодинамики адсорбции для границ раздела флюид — твердое тело. С теоретической точки зрения этот случай является значительно более сложным по сравнению с системами флюид — флюид. Поэтому он разработан в меньшей степени. Отметим основные отличия системы флюид — твердое тело от системы флюид — флюид, обусловливающие трудность построения единой теории адсорбции, которая распространялась бы на оба типа систем.

1. Граница флюид — флюид является «деформируемой», другими словами, величина ее поверхности может изменяться при одной и той же массе системы в зависимости от формы граничащих фаз. Граница же флюид — твердое тело является «недеформируемой». В распространенном на практике случае мелкодисперсных адсорбентов поверхность прямо пропорциональна массе адсорбента. Таким образом, набор термодинамических переменных в обоих случаях должен быть различным.

2. Для флюидных фаз измеряемой величиной является межфазное (поверхностное) натяжение. Напротив, адсорбция может быть определена только из экспериментальных измерений зависимости межфазного натяжения от концентраций компонентов. При наличии твердого тела экспериментально определяется адсорбция. Межфазное натяжение в этом случае имеет сложную природу. Его косвенную характеристику (аналог «двумерного давления» для флюидных границ) можно получить лишь расчетным путем, измеряя зависимость адсорбции от давления (изотерма адсорбции).

3. В случае двух флюидных фаз, как правило, устанавливается истинное термодинамическое равновесие по всем компонентам системы. При наличии твердой фазы вопрос об установлении равновесия часто остается открытым. Во-первых, твердое тело обычно оказывается практически непроницаемым для компонентов газовой или жидкой фазы. Это, однако, не означает, что минимуму свободной энергии соответствует полное разделение компонентов на две несмешивающиеся группы. Скорее мы имеем дело с так называемым пассивным сопротивлением и, следовательно, не с истинно равновесным, хотя и довольно устойчивым состоянием. Во-вторых, особенно при адсорбции на пористых и набухающих адсорбентах или при наличии активированной хемосорбции, адсорбционное равновесие (даже неистинное в указанном выше смысле) нередко достигается очень медленно, и нет уверенности, что оно действительно достигнуто. Это, нечно, делает применение термодинамики не всегда достаточно обоснованным.

4. В отличие от флюидных фаз, по существу не имеющих «индивидуальности», каждый образец твердого тела в определенной степени уникален, даже если используется стандартная методика его приготовления. Свойства поверхности твердых макроскопических, в том числе кристаллических, тел никогда

полностью не воспроизводятся, хотя в некоторых случаях и удается получить очень близкие значения удельных характеристик — удельной поверхности, концентрации функциональных групп, количества дефектов и т. п. Конечно, утверждение о воспроизводимости связано с точностью соответствующих экспериментальных измерений, которая при изучении адсорбции, как правило, не очень высока.

5. Адсорбция может оказывать заметное влияние на состояние твердого тела, изменяя его линейные размеры или объем, электронные свойства и др.

Имеются и другие отличия. Например, в случае твердых тел на адсорбционное равновесие может оказывать влияние характер пористой структуры адсорбента. Так, по ряду признаков, проявляющихся в адсорбционной способности, выделяют класс микропористых адсорбентов. Термодинамическое описание поверхностных явлений в случае границ флюид — флюид и флюид — твердое тело также должно быть в принципе неодинаковым, хотя целесообразно сформулировать общую термодинамическую теорию так, чтобы она включала в себя разные типы систем в качестве частных случаев.

Оба основных подхода к термодинамике поверхностных явлений (метод, использующий избыточные величины, и метод слоя конечной толщины) применяются и при рассмотрении адсорбции на твердых адсорбентах. Ввиду конкуренции этих подходов данная статья имеет до некоторой степени полемический характер; автор является сторонником последовательного использования избыточных величин.

Настоящий обзор посвящен исключительно термодинамической теории адсорбции на твердых адсорбентах, хотя в начале кратко рассматривается общее описание гетерогенных систем с учетом поверхностных явлений. В последнее время значительно возрос интерес к исследованию адсорбции на микроскопическом уровне. Этому способствовало, в частности, появление мощных ЭВМ, которые позволили применить для исследования границ раздела фаз методы Монте-Карло и молекулярной динамики, а также развитие ряда тонких экспериментальных методов исследования поверхности твердых тел. Классические «термодинамические» эксперименты (например, измерения изотерм адсорбции), имевшие, как правило, лишь узко утилитарные цели, отступили на второй план. Правда, делаются попытки расширить круг экспериментальных задач — все чаще проводят изучение адсорбции при высоких давлениях и в широком интервале температур, привлекают методы хроматографии и др.

Молекулярная статистика адсорбции, представляющая собой отдельную обширную тему, здесь не рассматривается. Главное внимание уделено общетеоретическим вопросам, но в качестве иллюстрации приведены конкретные примеры. Использован в основном материал работ, опубликованных в последние 10—15 лет.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ВВЕДЕНИЕ. ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Очевидно, что между термодинамикой поверхностных явлений и термодинамикой реальных гетерогенных систем существует тесная связь. Говоря о *реальных* гетерогенных системах, мы имеем в виду, что при их рассмотрении не вводится широко используемое приближение, согласно которому экстенсивные свойства гетерогенной системы в целом можно представить как сумму соответствующих свойств для составляющих систему фаз. В этом приближении межфазные границы заменяются *математическими* (не имеющими толщины) поверхностями, вплоть до которых свойства граничащих фаз совершенно однородны. Реальная гетерогенная макроскопическая система состоит из частей, которые обычно предполагаются гомогенными (однородными), и *физических* границ между ними. *Гомогенные части* системы часто называют *фазами*, но такое отождествление не вполне корректно (Гиббс [1] проводил четкое различие между этими понятиями).

Упомянутое приближение, приводящее к аддитивности экстенсивных свойств гетерогенной системы, часто бывает достаточным для практических целей из-за малости вклада приповерхностной области в общий баланс вещества. Однако при таком приближении с самого начала исключается возможность изучения свойств межфазных границ.

Мы будем для простоты рассматривать двухфазную гетерогенную систему с плоской поверхностью раздела фаз, причем в этом разделе ограничимся в основном системой флюид — флюид, например, жидкость (раствор) — газ (смесь паров). Начнем с описания гетерогенной системы как целого. Строго говоря, рассматривая систему как целое, мы почти ничего не можем сказать о ее внутреннем строении. Границу раздела частей, которые представляются гомогенными, можно обнару-

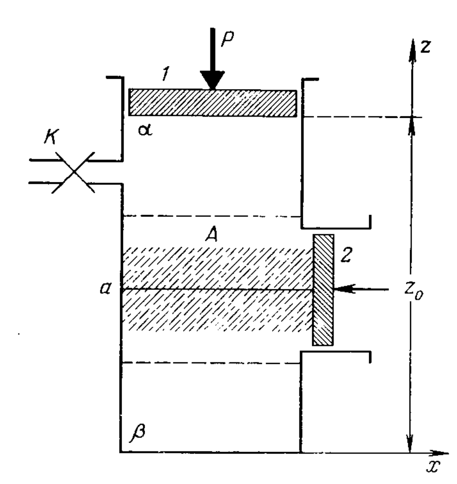


Рис. 3.1. Модель гетерогенной двухфазной системы.

Граничная область между фазами заштрихована. Поршень *1* задает внешнее давление. Поршень *2* позволяет изменять величину поверхности межфазной области. Через кран *K* можно добавлять вещество в систему (или извлекать из нее)

жить визуально. Экспериментально можно найти, что увеличение или уменьшение поверхности раздела приводит к поглощению или выделению теплоты, т. е. к изменению внутренней энергии; к такому же эффекту приводит и увеличение или уменьшение объема (рис. 3.1). Для такой системы можно написать фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_{i}^{i=n} \mu_i dm_i. \tag{1}$$

Это уравнение содержит минимум допущений. Величину σ — коэффициент при дифференциале поверхности dA можно отождествить с межфазным (поверхностным) натяжением. Не учитывается физическая природа поверхностей, ограничивающих систему: «реальной» является только неоднородная межфазная область, имеющая геометрическую поверхность (площадь сечения) A. Величины dm_i — массы компонентов, вносимые в систему извне (или извлекаемые из нее), которые затем перераспределяются между частями системы до установления нового равновесия. Величина V — общий объем, S — полная энтропия; температура T, давление p и химические потенциалы μ_i одинаковы по всему объему с оговоркой, что постоянство p распространяется только на нормальную составляющую тензора давления (вдоль оси z; см., например, [2]), а под равенством химических потенциалов в общем случае подразумевается равенство *полных* потенциалов, которые включают составляющие, обусловленные полем, в данном случае полем поверхности [3]. Изменением гравитационного поля в пределах рассматриваемой системы пренебрегаем. Пока нигде не предполагалось, что силы межмолекулярного взаимодействия являются короткодействующими, т. е. что возмущение от поверхностного слоя распространяется в глубь частей α и β на очень малое расстояние и, значит, эти части в основном однородны.

Возникает вопрос: можно ли к системе, изображенной на рис. 3.1, применить теорему Эйлера (см., например, [4]) и что будет являться «параметром однородности», которому пропорциональны экстенсивные свойства системы? Применить теорему Эйлера, т. е. проинтегрировать уравнение (1), можно, если в качестве параметра однородности для экстенсивных величин выбрать поверхность A, а изменение объема V вдоль координаты z исключить, т. е. ввести согласованное изменение A и V. Тогда, если считать dU и другие дифференциалы *физическими* дифференциалами, т. е. бесконечно малыми количествами, относящимися к вертикальному столбику с бесконечно малым сечением dA, проходящему сквозь всю систему (высота z_0), можно от уравнения (1) перейти к соотношению

$$U = TS - pV + \sigma A + \sum_{i}^{i=n} \mu_i m_i. \tag{2}$$

Если экстенсивные величины отнести к единице поверхности, то получим:

$$\hat{U} = \frac{U}{A} = T\hat{S} - pz_0 + \sigma - \sum_{i}^{i=n} \mu_i \hat{m}_i, \tag{3}$$

где $z_0 = V/A$ — высота системы.

Очевидно, что в случае, когда межмолекулярные силы не являются короткодействующими, свойства системы (в том числе величина σ) будут зависеть от ее геометрии, т. е. от относительной протяженности и формы областей α и β.

Из уравнений (1) и (2) можно обычным путем [4] получить соотношение типа уравнения Гиббса — Дюгема:

$$SdT - Vdp + Ad\sigma + \sum_{i}^{i=n} m_i d\mu_i = 0. \tag{4}$$

Уравнение (4) используется во многих работах, посвященных термодинамике поверхностных явлений (см., например [2, 5]). Из сказанного выше видно, что при выводе этого уравнения накладываются некоторые ограничения на характер возможного изменения системы. В уравнении (4) экстенсивные величины также можно отнести к единице поверхности:

$$\hat{S}dT - z_0 dp + d\sigma + \sum_{i}^{i=n} \hat{m}_i d\mu_i = 0. \tag{5}$$

Применить уравнения (1), (4) или (5) для описания реальных гетерогенных систем практически невозможно, в частности потому, что требуется слишком большая информация о системе. Уравнение (4) содержит $n+2$ независимых (интенсивных) переменных, а в уравнении (1) $n+3$ независимые (экстенсивные) переменные* (при переходе от экстенсивных

* В приближении аддитивности, когда пренебрегают неоднородными межфазными границами, число независимых интенсивных переменных для двухфазной n-компонентной системы согласно правилу фаз, действующему в этих условиях, равно n.

переменных к интенсивным число независимых переменных всегда уменьшается на единицу). Фактически известны: общий объем системы, суммарные массы компонентов, величина (плоской) поверхности, а также давление и температура. Рассчитать другие величины не представляется возможным; например, достаточно неопределенными являются химические потенциалы μ_i.

Для того чтобы приблизиться к эксперименту, требуется ввести (обычно обоснованное) допущение о существовании физически однородных (гомогенных) частей системы на некотором удалении от неоднородной граничной области, т. е. о короткодействии межмолекулярных сил. Влияние этого допущения на выводы термодинамической теории до сих пор почти не исследовано, однако такое допущение открывает ряд возможностей и приводит к следующему.

1. Система, а следовательно, и экстенсивные величины в уравнении (1) распадаются на 3 части: однородные фазы (точнее, гомогенные области) α и β с не зависящими от их протяженности и формы постоянными локальными свойствами (плотностями) и неоднородную приповерхностную промежуточную область. Таким образом, уравнение (1) можно записать в виде

$$dU = d\left(U^{(\alpha)} + U^{(\beta)} + U^{(\sigma)}\right) = \\ = Td\left(S^{(\alpha)} + S^{(\beta)} + S^{(\sigma)}\right) - pd\left(V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} + V^{(\sigma)}\right) + \\ + \sigma dA + \sum \mu_i d\left(m_i^{(\alpha)} + m_i^{(\beta)} + m_i^{(\sigma)}\right). \quad (6)$$

Границы фаз α и β (они показаны на рис. 3.1 пунктиром) располагаются в областях, которые уже можно считать однородными. Индексом (σ) обозначены экстенсивные величины, относящиеся к промежуточной неоднородной области.

2. Для однородных частей α и β, которые теперь являются независимыми по отношению к системе в целом, можно записать уравнения Гиббса — Дюгема:

$$\left.\begin{aligned} S^{(\alpha)}dT - V^{(\alpha)}dp + \sum m_i^{(\alpha)} d\mu_i = 0 \\ S^{(\beta)}dT - V^{(\beta)}dp + \sum m_i^{(\beta)} d\mu_i = 0 \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Целесообразно перейти к такой форме, где фигурируют только интенсивные переменные:

$$\left.\begin{aligned} S_v^{(\alpha)}dT - dp + \sum c_i^{(\alpha)} d\mu_i = 0 \\ S_v^{(\beta)}dT - dp + \sum c_i^{(\beta)} d\mu_i = 0 \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

где $S_v^{(\alpha)}$ и $S_v^{(\beta)}$ — плотности энтропии в гомогенных частях α и β; $c_i^{(\alpha)}$ и $c_i^{(\beta)}$ — соответствующие концентрации.

Очевидно, что число независимых переменных для системы уравнений (7) или (8) равно n (в соответствии с правилом фаз). Для промежуточной области справедливо уравнение (4) или (5).

3. Поскольку система в целом находится в равновесии, величины dT, dp и $d\mu_i$, входящие в уравнения (5) и (8), для всех частей системы одинаковы. Таким образом, уравнение (5) можно включить как третье уравнение в систему (8). Если "поверхностная" фаза одна (т. е. промежуточная область совершенно однородна в направлениях, перпендикулярных оси z, см. рис. 3.1), то для системы уравнений (5) и (8) число независимых переменных также равно n. Обобщение правила фаз будет дано ниже.

До сих пор рассматривалась гетерогенная система флюид — флюид. Если одна из фаз — твердое тело, то возникают дополнительные ограничения. В системах, где происходит только физическая адсорбция, твердый адсорбент обычно считают непроницаемым для компонентов газовой фазы или жидкого раствора. Таким образом, эти компоненты в фазе адсорбента являются только возможными, а не действительными [1]. Соответственно адсорбент предполагается нелетучим (или нерастворимым), т. е. он является лишь возможным компонентом в другой фазе. (Обычно считают, что при любой сложности состава твердый адсорбент можно характеризовать одной переменной, поскольку все составные части пропорциональны общей массе; таким образом, формально адсорбент представляет собой один компонент.) Условия химического равновесия в такой системе выражаются в общем случае неравенствами [1]. Гетерогенная система, содержащая твердый адсорбент, также может быть разделена на три части (в предположении малого радиуса действия адсорбционных сил). Промежуточная неоднородная область будет включать поверхностный слой адсорбента, возмущенный действием адсорбированных молекул (хотя обычно адсорбент предполагают инертным, т. е. не изменяющимся под влиянием адсорбции), и часть флюидной фазы, где плотности компонентов отличаются от их плотностей вдали от поверхности. Следует подчеркнуть, что на самом деле *вся* масса адсорбента меняет свойства под действием адсорбции (особенно это должно проявляться в случае мелкодисперсных и микропористых адсорбентов).

3.2. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Из приведенного рассмотрения уже видно, что возможны два подхода к описанию поверхностных явлений, обусловленных существованием промежуточной приповерхностной области. Очевидным требованием является сохранение баланса по

7—1009

веществу, т. е. такое разделение реальной системы, чтобы суммарные значения всех экстенсивных величин для реальной системы были точно равны сумме из трех составляющих, две из которых отражают свойства гомогенных частей α и β, а третья — свойства промежуточной неоднородной области (σ).

Разделение двухфазной системы на три части, подобное тому, которое было проведено выше, используется в методе слоя конечной толщины. А в методе Гиббса для сохранения баланса вводятся избыточные величины. С этой целью в неоднородной области проводится (математическая) разделяющая поверхность a (см. рис. 3.1), которая делит систему на два объема $V^{(\alpha)}$ и $V^{(\beta)}$ (значения этих объемов пока не определены). Если предположить, что свойства вещества в этих объемах однородны вплоть до разделяющей поверхности a, то получим другую (идеализированную) систему, обычно называемую системой сравнения. Пусть Y — экстенсивное свойство (например, внутренняя энергия U, энтропия S и т. п.) реальной системы, а $Y^{(\alpha)}$ и $Y^{(\beta)}$ — это же свойство для однородных объемов α и β. Тогда избыточную экстенсивную величину Y^s можно определить из условия баланса следующим образом:

$$Y^s = Y - Y^{(\alpha)} - Y^{(\beta)} = Y - \sum m_i^{(\alpha)} \overline{Y}_i^{(\alpha)} - \sum m_i^{(\beta)} \overline{Y}_i^{(\beta)}, \quad (9)$$

где $\overline{Y}_i^{(\alpha)}$ и $\overline{Y}_i^{(\beta)}$ — парциальные мольные значения Y [4] для однородных фаз α и β: $m_i^{(\alpha)}$ и $m_i^{(\beta)}$ — массы компонентов в этих фазах.

В первоначальном методе Гиббса на систему сравнения накладывались перечисленные ниже ограничения, связанные с тем, что учет капиллярных явлений представлял как бы второе приближение при рассмотрении гетерогенных равновесий в реальных системах.

1. Фазы в системе сравнения имеют одинаковые значения интенсивных переменных (p, T и μ_i компонентов), равные к тому же соответствующим значениям в реальной гетерогенной системе.

2. Объем системы сравнения равен объему реальной гетерогенной системы, т. е. $V^s = V - V^{(\alpha)} - V^{(\beta)} = 0$.

3. Вводится геометрическая разделяющая поверхность a, которая заменяет реальный неоднородный межфазный слой и определяет объемы фаз α и β в системе сравнения. Числовые значения избыточных величин зависят от положения поверхности a.

Из уравнений (4) и (7) легко теперь получить уравнение Гиббса, если считать, что уравнения (7) относятся к фазам системы сравнения. Вычитая (7) из (4) и учитывая определение (9) и ограничение 1, получаем:

$$S^{(s)} dT + A d\sigma + \sum m_i^{(s)} d\mu_i = 0. \quad (10)$$

Если поделить левую часть на A, то приходим к обычной форме уравнения Гиббса:

$$S_s dT + d\sigma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad (10а)$$

где $S_s = S^{(s)}/A$ и $\Gamma_i = m_i^{(s)}/A$.

Для избыточных величин нетрудно получить также уравнение типа (1) [1]:

$$dU^{(s)} = T dS^{(s)} + \sigma dA + \sum \mu_i dm_i^{(s)}. \quad (11)$$

Чтобы однозначно задать положение разделяющей поверхности a, нужно ввести два каких-либо условия относительно экстенсивных переменных. Этих условий должно быть именно два (в случае двухфазной системы), потому что с помощью одного из них определяется соотношение объемов реальной системы и системы сравнения (в методе Гиббса они равны), а второе фиксирует соотношение количеств фаз α и β в системе сравнения. У Гиббса одному из этих условий соответствует равенство $V^{(s)} = 0$, а другое условие может быть задано разными способами (например, в виде $m_1^{(s)} = 0$ или $\Sigma m_i^{(s)} = 0$ и т. д.).

Уравнения (10) и (10а) удовлетворяют свойству фундаментальности по Гиббсу [1, 4], а потому определяют (формально) некоторую фазу, которую можно назвать адсорбционной фазой*. Адсорбционная избыточная фаза не является автономной, т. е. она не может существовать в отсутствие порождающих ее объемных фаз (которые по предположению являются автономными). Поэтому уравнение Гиббса (10) или (10а) должно использоваться совместно с уравнениями (7) или (8), и не все переменные в нем являются независимыми.

Уравнение Гиббса имеет особенность (которая, вероятно, и побудила Гиббса ввести избыточные функции) — оно отражает реальную связь между определяемыми на опыте величинами. Некоторая формальность и отсутствие наглядности являются той данью, которую приходится платить за строгость и точность в описании гетерогенных систем.

3.2.1. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ГИББСА

В дальнейшем оказалось необходимым расширить метод Гиббса, отказавшись от тех ограничений, которые были введены первоначально. Такое расширение было проведено для

* Фаза в отличие от гомогенной части системы является некоторой абстракцией и определяется только интенсивными переменными, характеризующими состояние вещества, но не геометрию системы. Поэтому уравнения Гиббса — Дюгема наиболее точно соответствуют определению фазы и непосредственно приводят к правилу фаз. Адсорбционное уравнение Гиббса полностью подобно уравнениям Гиббса — Дюгема для объемных фаз, что оправдывает введение понятия адсорбционная фаза.

систем флюид — флюид Хансеном [6] и Гудричем [7]. Сущность их «алгебраического» подхода заключалась в том, что при вычитании уравнений (8) [а не (7), как было сделано выше] из уравнения (4) первые умножались соответственно на неопределенные множители x и y. В результате вместо (10) получалось следующее соотношение:

$$\left(S - x\hat{S}_v^{(\alpha)} - y\hat{S}_v^{(\beta)}\right) dT - (V - x - y)\, dp + A d\sigma + \\ + \sum \left(m_i - xc_i^{(\alpha)} - yc_i^{(\beta)}\right) d\mu_i = 0. \quad (12)$$

Для определения множителей x и y, имеющих размерность V, нужно задать два условия, которые выбираются в соответствии с тем, какие производные можно определять экспериментально. Если принять, например, что

$$\left.\begin{array}{l} x + y = V \\ xc_1^{(\alpha)} + yc_1^{(\beta)} = m_1 \end{array}\right\} \quad (13)$$

то мы приходим к методу Гиббса. Из системы (13) можно найти значения x и y для этого частного случая и подставить их в уравнение (12). В принципе возможен ряд вариантов выбора x и y.

В работах [6, 7] были устранены ограничения 2 и 3, накладываемые на систему сравнения в методе Гиббса. При переходе к адсорбции на твердых адсорбентах пришлось отказаться и от условия 1. Впервые это было сделано в работе Тикоди [8]. Этот шаг можно считать «революционным». В дальнейшем подход, сходный с алгебраическим методом, был развит в работах [9—11]. В [10] были сформулированы четыре условия, которые должны быть заданы, чтобы однозначно определить систему сравнения для n-компонентной двухфазной гетерогенной системы. (Эти условия равным образом применимы и к системе флюид — флюид, и к системе флюид — твердое тело.) Итак, нужно задать следующие параметры:

1) величины $n^{(\alpha)}$ и $n^{(\beta)}$, т. е. число (независимых) компонентов в фазах α и β ($n^{(\alpha)}$ и $n^{(\beta)}$ могут отличаться от n);

2) число действующих в системе сил (обычно рассматривается только внешнее давление p);

3) интенсивные параметры; главное, следует указать равенство (или неравенство) их значений в фазах α и β соответствующим значениям в реальной системе;

4) два каких-либо экстенсивных параметра (чтобы фиксировать протяженность фаз α и β).

Задание системы сравнения эквивалентно определению избыточных величин. Очевидно, что в частном случае общее определение приводит к методу Гиббса и его обобщениям (Хансен, Гудрич). В дальнейшем мы будем неоднократно ссылаться на эти условия 1—4, поэтому обозначим их УСС (условия для системы сравнения).

Необходимость обобщения метода Гиббса в случае адсорбции на твердых адсорбентах диктуется особенностями адсорбционного эксперимента и отличиями систем флюид — твердое тело от систем флюид — флюид.

При рассмотрении конкретных адсорбционных систем и конкретных методов измерения адсорбции (см. разд. 3.3) могут возникнуть, однако, следующие вопросы: 1) можно ли в принципе применять исходный метод Гиббса к системам флюид — твердое тело? 2) Чем руководствоваться при выборе системы сравнения в каждом конкретном случае? 3) Как доказать, что теоретически определенные с ее помощью избыточные величины действительно соответствуют экспериментальным?

Ответ на первый вопрос содержится, по существу, уже в работе Гиббса ([1], с. 310). Гиббс считал свой метод, развитый ранее для границ флюид — флюид, «приложимым без всяких изменений и в данном случае». Правда, он рассматривал главным образом равновесие твердого тела с жидкостью, состоящей из того же вещества, т. е. процессы растворения твердого тела и его кристаллизации из расплава. Гиббс рекомендовал при таком рассмотрении проводить разделяющую поверхность так, чтобы адсорбция (избыток) твердого тела была равна нулю. В принципе такой подход можно применить и к адсорбции на твердых поверхностях веществ, химически отличающихся от вещества поверхности. Уравнения, которые при этом получаются, будут сходны с уравнениями для границ флюид — флюид, но входящая в них величина σ в общем случае уже не будет межфазным натяжением, и ее экспериментальное определение с приемлемой точностью оказывается практически невозможным.

При рассмотрении адсорбции «посторонних» веществ, не вызывающих физического изменения поверхности твердого тела, Гиббс отступает от собственного первоначального подхода и в разделе «Другой метод и другие обозначения» ([1], с. 324) предлагает иной подход, который относится к «равновесию жидкостей (флюидов) на поверхности *неизменяющегося* твердого тела» и «оказывается более простым и в то же время более общим». Отступление заключается в том, что при определении избыточных функций (внутренней энергии, энтропии и т. д.) для величины $Y^{(\beta)}$, относящейся к адсорбенту в системе сравнения, принимается не то значение, которое соответствует адсорбционному равновесию (как в первоначальном методе Гиббса), а ее значение при условии, что твердое тело граничит с вакуумом (т. е. находится в некоторых стандартных условиях, как сказали бы мы сейчас). Кроме того, Гиббс вводит допущение, что изменения в состоянии деформации твердого тела, а следовательно, и изменение его химического потенциала в результате адсорбции можно не учитывать. Такой выбор системы сравнения использовался в недавнее время (хотя и не вполне последовательно), например, в монографии [12]. В фун-

даментальное уравнение при этом войдет величина $\sigma-\sigma_0$, где σ_0 — поверхностное натяжение твердой поверхности (или, вернее, работа образования поверхности [1]) в вакууме. Величину $\sigma-\sigma_0$ можно было бы в принципе найти с помощью экспериментальных данных, если бы был возможен эксперимент, соответствующий такому определению избыточных величин. (На самом деле такой эксперимент, по-видимому, невозможен.) Кроме того, Гиббс совершенно справедливо оговаривает, что не всегда удается использовать в качестве переменной величину σ, хотя он, конечно, имел в виду не отсутствие физического смысла у σ в случае мелкодисперсных и пористых адсорбентов (в его время неизвестных), а лишь невозможность определения для некоторых поверхностей истинного натяжения ([1], с. 311, 324).

Второй вопрос непосредственно связан с первым. При выборе системы сравнения нужно руководствоваться термодинамической моделью адсорбционного эксперимента. Под термодинамической моделью подразумевается формализованное (в рамках термодинамики) описание последовательности операций, которые приводят к определению измеряемой величины. В случае адсорбции на твердых поверхностях очень существенную роль при выборе системы сравнения играет *калибровка* адсорбционной установки (см. разд. 3.3.1). При адсорбции из растворов система сравнения связана также и с единицами, в которых измеряются концентрации адсорбируемых веществ. Некоторые конкретные примеры будут рассмотрены в разд. 3.3.2. Правильная термодинамическая модель опыта приводит к корректному определению избыточных термодинамических величин. Требования к правильности модели возрастают по мере удаления от обычных условий измерения адсорбции, при которых нередко истинное распределение вещества у поверхности можно с достаточной для практических целей точностью заменить эффективным адсорбционным слоем. При больших давлениях и температурах использовать представление об адсорбционном слое для интерпретации экспериментальных данных уже нельзя. Тщательная калибровка системы в таких жестких условиях, когда возможны значительные изменения твердого тела, приобретает особенное значение.

Проверка правильности принятой термодинамической модели независимым способом — это самый сложный вопрос. На основании экспериментов одного типа это, очевидно, сделать нельзя. Требуется проведение экспериментов нескольких типов с одной и той же системой. Такие исследования до сих пор почти не проводились (о сравнении теплот адсорбции, полученных в разных экспериментах, см. разд. 3.4). Правда, и систематические исследования адсорбционных систем в экстремальных условиях (при высоких давлениях) начались совсем недавно (см., например, [13, 14]).

На основании сказанного выше и учитывая отступления от исходного метода Гиббса выбор системы сравнения при адсорбции на твердых адсорбентах можно характеризовать следующими особенностями.

1. Адсорбент в системе калибровки находится в других условиях, чем при измерении адсорбции (но при тех же p и T). Поэтому его химический потенциал μ^0_A в системе сравнения (калибровочные условия) должен отличаться от химического потенциала в адсорбционной системе μ_A.

2. Целесообразно принять, что адсорбция самого адсорбента равна нулю ($m_A^{(s)}=0$). Второе условие, накладываемое согласно УСС на экстенсивные параметры, зависит от конкретного способа измерения адсорбции. Условие $V^{(s)}=0$ является скорее исключением, чем правилом (объемный метод измерения адсорбции; см. [15, с. 11, 16]).

3. Адсорбат в системе сравнения берется в том же состоянии, в каком он находится в объеме реальной адсорбционной системы вдали от адсорбирующей поверхности.

4. Не всегда величина поверхности A твердого тела имеет физический смысл, как и величина dA (изменение поверхности). Для обычно используемых дисперсных веществ с развитой поверхностью $A\sim m_A$ ($A/m_A=s_{\text{уд}}$, где $s_{\text{уд}}$ — удельная поверхность адсорбента). Соответственно изменение поверхности dA происходит путем добавления в систему твердого вещества той же степени дисперсности, т. е. $dA\sim dm_A$. Для микропористых адсорбентов понятие поверхности вообще не имеет смысла, и они характеризуются массой m_A.

Таким образом, можно записать следующее общее фундаментальное уравнение для адсорбции на твердых адсорбентах [11, 16]:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} - pdV^{(s)} + \Delta\mu_A dm_A + \sum \mu_i dm_i^{(s)}, \qquad (14)$$

где $\Delta\mu_A=\mu_A-\mu^0_A$. Из него можно получить обычным способом аналог уравнения Гиббса, выведенного для границ флюид — флюид:

$$S^{(s)}dT - V^{(s)}dp + m_A d\Delta\mu_A + \sum m_i^{(s)}d\mu_i = 0. \qquad (15)$$

Различные частные случаи применения уравнений (14) и (15) будут рассмотрены в разд. 3.3 (см. также [16, 17]).

3.2.2. МЕТОД СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Хотя метод слоя конечной толщины, или полного содержания, в том числе и применительно к адсорбции на твердых поверхностях, был предложен давно, до сих пор продолжается его усовершенствование, или, лучше сказать, модификация.

Можно упомянуть появившуюся в недавнее время стехиометрическую теорию адсорбции (СТА) (см., например, [15, с. 26; 18], а также осмотическую теорию адсорбции (см., например, [15, с. 46]). В методе полного содержания рассматривается обычно слой постоянной толщины и, следовательно, ограниченной емкости, так что молекулы адсорбирующейся смеси конкурируют друг с другом за места у поверхности, что приводит к определенным правилам взаимного вытеснения, учитывающим различие в собственных размерах молекул. Очевидно, что методу Гиббса чуждо само понятие ограниченного слоя, а следовательно, в нем не рассматриваются и правила вытеснения, по крайней мере в той жесткой форме, в которой они фигурируют в разных вариантах метода слоя конечной толщины.

Имеется немало работ, где не уточняется заранее объем адсорбционного слоя, а термодинамика адсорбции строится в достаточно общем виде. Вводится понятие «адсорбционной фазы» (отличающейся, естественно, от адсорбционной фазы по Гиббсу) и для нее записывается фундаментальное уравнение (см., например, [19]):

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - \Phi dA - pdV^{(\sigma)} + \sum \mu_i dm_i^{(\sigma)}. \qquad (16)$$

Уравнение (16) сходно с уравнением (14), но экстенсивные величины, обозначенные индексом (σ), относятся к выделенному приповерхностному слою. Обычно утверждается [19], что полные количества компонентов в слое $m_i^{(\sigma)}$ при адсорбции из газа равны величинам $m_i^{(s)}$, измеряемым в эксперименте. Величина Φ в (16) — это аналог «двумерного давления» для нерастворимых пленок на поверхности жидкости. В уравнениях (14) и (15) также можно использовать аналогичную величину, если поверхность A имеет физический смысл. (О переходе от $\Delta\mu_A dm_A$ к $-\Phi dA$ см. [16]. Иногда в уравнении (16) разделяют поверхностные и объемные свойства адсорбента и наряду с членом ΦdA вводят еще член $\mu_A dm_A$ (см., например, [15, с. 46]). Поскольку в случае дисперсных адсорбентов $m_A \sim A$, не все переменные в уравнении (16) оказываются при этом независимыми, т. е. уравнение теряет свойство характеристичности. Членом $pdV^{(\sigma)}$ обычно пренебрегают, считая адсорбционный слой плотным и несжимаемым (подобным конденсированной фазе). Отметим, что величиной $V^{(\sigma)}dp$ в аналоге уравнения (15) пренебречь нельзя.

Существуют попытки, если не примирить, то по крайней мере согласовать два подхода с целью выбора оптимальной толщины адсорбционного слоя. Метод Гиббса считается при этом эталонным и отвечающим правильному описанию экспериментальных данных. Упомянем в связи с этим работы О. Г. Ларионова [15, с. 70; 20]. Присущая методу слоя конечной толщины неоднозначность хорошо видна из уравнения материального баланса (в наших обозначениях):

$$m_0 x_{i,0} = m_i^{(\sigma)} + \left(m_0 - \sum m_i^{(\sigma)} \right) x_i \qquad (17)$$

и уравнения связи между избыточными величинами $m_i^{(s)}$ и количествами компонентов в выделенном адсорбционном слое $m_i^{(\sigma)}$:

$$x_i^{(\sigma)} \sum m_i^{(\sigma)} = m_i^{(s)} + x_i \sum m_i^{(\sigma)}$$

или

$$m_i^{(s)} = \left(\sum m_i^{(\sigma)} \right) \left(x_i^{(\sigma)} - x_i \right), \qquad (18)$$

где m_0 — общее число молей адсорбирующейся смеси в системе; $x_{i,0}$ — мольная доля i-го компонента в объемном растворе до адсорбции; x_i — его мольная доля в объеме после адсорбции; $x_i^{(\sigma)}$ — его мольная доля в адсорбционном слое.

Величины $m_i^{(s)}$ измеряются экспериментально. (Из (17) и (18) можно исключить $m_i^{(\sigma)}$ и получить соотношение, с помощью которого в данном случае вычисляются $m_i^{(s)}$.) В уравнении (18) имеются следующие неизвестные величины: $\Sigma m_i^{(\sigma)}$, т. е. общая масса адсорбционного слоя, и мольные доли $x_i^{(\sigma)}$. Таким образом, из бесконечного набора возможных сочетаний этих величин нужно выбрать такие значения, которые отвечали бы какому-либо дополнительному условию. Этим условием, согласно Ларионову, следует считать равенство изменений энергии Гиббса в процессе адсорбции, рассчитанных из эксперимента и из модели слоя конечной толщины. При этом фиксируется толщина слоя и его состав. (Для определения толщины нужно еще ввести допущение о значениях парциальных мольных объемов в слое.) Таким методом были проведены расчеты для ряда адсорбционных систем и показано, что в ряде случаев удовлетворительной является модель монослойной адсорбции, а иногда лучше оказывается модель двухслойной адсорбции.

Этот подход, достаточно ясный с точки зрения преследуемой цели, можно, однако, подвергнуть критике за его излишнюю формальность. Оптимальный слой, который находят таким способом, это эффективный, а не физический слой, и толщина его условна и не соответствует действительной границе, которую можно было бы провести в реальной системе в области, где флюид становится практически однородным (имеет те же концентрации, что и в объеме).

Отметим в заключение этого раздела, что метод слоя конечной толщины получил особенное распространение при рассмотрении адсорбции из жидких растворов. Нередко предполагается, что слой несжимаем, а его граница не зависит от давления и температуры. Такая модель, очевидно, мало реалистична.

Как было показано в предыдущем разделе, между значениями адсорбции (и других экстенсивных величин), определенными по Гиббсу, и соответствующими величинами, используемыми в методе слоя конечной толщины, можно в принципе установить связь, введя модель адсорбционного слоя. Одним из параметров этой связи, который, однако, не может быть формализован в рамках термодинамической теории, является толщина слоя τ. Имеются работы, в которых для границ флюид — флюид подробно проанализировано соотношение теории Гиббса и метода слоя конечной толщины (см. [5], а также [16], где приведены ссылки). Нас в данном обзоре интересует граница флюид — твердое тело. Рассмотрим в качестве иллюстрации простой пример адсорбционного равновесия газ — твердое тело. В случае метода слоя конечной толщины из уравнения (16) нетрудно обычным путем получить аналог уравнения Гиббса:

$$S^{(\sigma)}dT - V^{(\sigma)}dp - Ad\Phi + \sum m_i^{(\sigma)}d\mu_i = 0. \qquad (19)$$

Наряду с этим уравнением нужно при наличии адсорбционного равновесия рассмотреть также уравнение Гиббса — Дюгема для однородной (газовой) фазы:

$$S^{(g)}dT - V^{(g)}dp + \sum m_i^{(g)}d\mu_i = 0. \qquad (20)$$

Пусть $T=\mathrm{const}$, а адсорбция происходит из однокомпонентного газа (общность вывода при этом не нарушается). Тогда получается система уравнений:

$$\left.\begin{aligned} -V^{(g)}dp + m^{(g)}d\mu &= 0 \\ -V^{(\sigma)}dp - Ad\Phi + m^{(\sigma)}d\mu &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Если определить $\Gamma^{(\sigma)}$ как полное содержание вещества в слое, отнесенное к единице поверхности, т. е.

$$\Gamma^{(\sigma)} = m^{(\sigma)}/A, \qquad (22)$$

то, решая систему (21), получаем для экспериментально определяемой производной $(\partial\Phi/\partial\mu)_T$*:

$$(\partial\Phi/\partial\mu)_T = \Gamma^{(\sigma)} - \tau c^{(g)}, \qquad (23)$$

где $c^{(g)}$ — концентрация газа в объеме; $\tau = V^{(\sigma)}/A$.

Соотношение (23) следует считать в общем случае приближенным. Только если толщина слоя τ достаточно велика (а это

*Величину $(\partial\Phi/\partial\mu)_T$ часто называют адсорбционным инвариантом, потому что она, включая только интенсивные величины, не зависит от конкретной модели адсорбции, а в методе Гиббса — от положения разделяющей поверхности.

никак формально не отражается на уравнениях метода полного содержания), справедливо соотношение

$$\Gamma^{(\sigma)} - \tau c^{(g)} \longrightarrow \frac{m^{(s)}}{A} = \Gamma = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_T \left[\rightarrow -\left(\frac{\partial\Delta\mu_A}{\partial\mu}\right)_T\right], \qquad (24)$$

где $m^{(s)}$ — адсорбция, т. е. масса адсорбированного вещества, определенная как избыточная величина (например, с помощью объемного метода, см. разд. 3.3.1). Если же рассматривать соотношение (23) как точное, где $(\partial\Phi/\partial\mu)_T$ соответствует методу слоя конечной толщины, то величину Φ в производной нельзя при небольших τ определить из экспериментальных данных, причем она к тому же будет зависеть от выбора τ. Из уравнения (24) следует также, что при попытках «формализовать» метод слоя конечной толщины мы неизбежно возвращаемся к аналогу метода Гиббса, если хотим получить величины, определяемые из эксперимента.

Обратимся теперь к вопросу о приложении этих двух подходов к обработке адсорбционных экспериментальных данных. Нередко разница в используемых формулах сводится к различию индексов у частных производных. Рассмотрим пример. Изостерическая теплота адсорбции q_{st} из однокомпонентного (идеального) газа в случае аналога метода Гиббса и в случае метода слоя конечной толщины определяется соответственно через производные:

$$RT^2\,[(\partial \ln p)/\partial T]_{\Gamma} = q_{st} \quad \text{и} \quad RT^2\,[(\partial \ln p)/\partial T]_{\Gamma^{(\sigma)}} = q_{st}^{(\sigma)}.$$

Во втором случае возможны два варианта. 1. Очень часто, используя модель адсорбционного слоя, приравнивают тем не менее величину $\Gamma^{(\sigma)}$ к экспериментально измеренной избыточной величине Γ (так поступают, например, когда применяют известное уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера для нахождения удельной поверхности адсорбента и во многих других случаях). Тогда отличие первого подхода от второго будет заключаться лишь в неправильно употребляемой терминологии (во втором случае), а изостерическая теплота вычисляется в действительности с помощью первой из производных, т. е. вполне однозначно и корректно. 2. Если первичные экспериментальные измерения адсорбции (набор значений Γ при разных p и T) пересчитываются в значении $\Gamma^{(\sigma)}$ при тех же p и T с помощью конкретной модели адсорбционного слоя, q_{st} и $q_{st}^{(\sigma)}$ будут различаться, причем это различие, очевидно, зависит от принятой модели слоя и может оказаться значительным. Используя формулу (24) для связи между избыточной величиной $m^{(s)}$ и полным содержанием вещества $m^{(\sigma)}$ в адсорбционном слое объемом $V^{(\sigma)}$ (иногда это может быть объем микропор), а также принимая во внимание, что для идеального газа

$c=p/RT$, нетрудно получить следующее соотношение между q_{st} и $q_{st}^{(\sigma)}$:

$$q_{st}^{(\sigma)}=q_{st}\left[1+\frac{V^{(\sigma)}}{q_{st}}\left(\frac{\partial p}{\partial m^{(s)}}\right)_T\right]\Big/\left[1+\frac{V^{(\sigma)}}{RT}\left(\frac{\partial p}{\partial m^{(s)}}\right)_T\right].$$

Поскольку $q_{st}>RT$, получаем неравенство $q_{st}^{(\sigma)}<q_{st}$. Часто в качестве возражения против использования избыточных величин для расчета q_{st} приводят такой аргумент: известно [21, 22], что при очень высоких давлениях изотермы избыточной адсорбции газов проходят через максимум. Если использовать модель адсорбционного слоя и пересчитать величины Γ в $\Gamma^{(\sigma)}$, то максимумы на изотермах пропадают и кривые $\Gamma^{(\sigma)}=f(p)$ ($T=\text{const}$) при высоких давлениях стремятся к некоторому пределу. Во втором случае обычно применяемый графический расчет q_{st} по набору изотерм при разных температурах не встречает возражений: теплоты имеют положительный знак при всех $\Gamma^{(\sigma)}$ и определяются однозначно. В случае набора изотерм с максимумами эта однозначность на первый взгляд пропадает: для каждого значения Γ получаются два значения теплоты q_{st} — одно значение (положительное) для области роста Γ с увеличением p, а другое значение (отрицательное) для области спада изотерм после максимума. На самом деле такая картина вполне согласуется с избыточным характером Γ (и q_{st}, см. разд. 3.4) и существованием области, где избыточная адсорбция с давлением уменьшается. Отрицательный знак q_{st} в этой области соответствует появлению эффективного (не физического) отталкивания между адсорбированными молекулами, а также молекулами и адсорбентом. Это же «отталкивание» приводит по существу и к спаду изотерм и является следствием используемого формализма избыточных величин. Напротив, неоднозначность возникает в результате пересчета Γ в $\Gamma^{(\sigma)}$, потому что, как уже говорилось, сам этот пересчет содержит элемент произвола и зависит от модели слоя. Принимаемая обычно модель несжимаемого слоя постоянного объема при очень высоких давлениях становится совершенно нереалистической.

3.3. ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ К КОНКРЕТНЫМ ТИПАМ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим кратко один из основных, на наш взгляд, вопросов термодинамики адсорбции: как выбирать систему сравнения в разных конкретных случаях и, следовательно, как термодинамически корректно вычислять избыточные экстенсивные (а с их помощью и другие) величины, используя экспериментальные данные. Поскольку этот вопрос уже неоднократно обсуждался [15, с. 11; 16], материал будет изложен достаточно сжато, а главное внимание будет уделено моментам, ранее не рассматривавшимся.

3.3.1. АДСОРБЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим сначала адсорбцию из индивидуального газа или пара (с термодинамической точки зрения между этими двумя случаями нет формального различия). Измерение адсорбции проводится обычно одним из двух методов — объемным или гравиметрическим [23]). Несмотря на то что описание термодинамической модели для этих методов дано в [15, с. 11; 16], повторим некоторые основные положения для объемного метода измерения адсорбции. Измерение производят следующим образом. В стеклянную ампулу помещают известное количество твердого адсорбента (как правило, порошкообразного), ампулу припаивают к вакуумной установке, и адсорбент откачивают в течение определенного времени, нередко при нагревании. Объем «рабочей» части адсорбционной установки ограничивается краном, который отделяет ампулу с адсорбентом от измерительной и вакуумной части. Затем проводят главную операцию в объемном методе, которая определяет все последующие измерения и служит основой термодинамической модели. Этой операцией является *калибровка* рабочей части «неадсорбирующимся» газом. С помощью калибровки определяется так называемый мертвый объем рабочей части, т. е. ее объем за вычетом собственного объема адсорбента. Состояние адсорбента в условиях калибровки и измеренный мертвый объем целесообразно принять (как это и делается в эксперименте) за начало отсчета или за характеристики фаз в системе сравнения, соответствующей термодинамической модели объемного метода. После калибровки калибровочный газ откачивается и вводится адсорбируемое вещество. Устанавливается адсорбционное равновесие и равновесное давление газа над адсорбированным веществом (вопрос о кинетике адсорбции мы рассматривать не будем).

Под действием адсорбции состояние адсорбента изменяется по сравнению с его состоянием в условиях калибровки, например, может заметно измениться его объем. Все эти изменения автоматически входят в определение избыточных величин. Избыточные величины содержат также вклады, возникающие вследствие того, что неадсорбирующихся газов не существует, а значит, в условиях калибровки какая-то адсорбция, обычно очень небольшая, все же происходит. Если бы калибровка проводилась при всех температурах и давлениях, при которых затем производят адсорбционные измерения, мы имели бы набор систем сравнения и могли бы полностью исключить из избыточных величин вклады, обусловленные изменением адсорбента под действием гидростатического давления и температуры (расширение твердого тела). Обычно, однако, калибровку проводят при одной температуре и одном (или немногих) значении давления. Поэтому избыточные величины должны содержать также вклады, возникающие вследствие отличия

температуры и равновесного давления в условиях адсорбции от соответствующих значений при калибровке.

Учитывая все сказанное, нетрудно построить термодинамическую модель объемного адсорбционного эксперимента. Для однокомпонентного адсорбата модель приводит к следующему фундаментальному уравнению [частный случай уравнения (14)]:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \Delta\mu_A dm_A + \mu dm^{(s)}. \qquad (25)$$

В качестве двух условий, требуемых УСС для экстенсивных величин, принимается: а) равенство нулю адсорбции адсорбента ($m_A^{(s)}=0$) и б) равенство нулю избыточного объема ($V^{(s)}=0$). Уравнение (25), являясь фундаментальным, определяет адсорбционную (избыточную) фазу, не имеющую, как уже говорилось, наглядного физического смысла, но обладающую всеми свойствами фазы. Используя условие равновесия адсорбционной фазы с газовой, т. е. адсорбционное равновесие, из уравнения (25) обычным формальным путем можно получить большое число следствий [16], непосредственно приложимых к обработке экспериментальных данных. Здесь, однако, следует вернуться к вопросу, который уже обсуждался ранее: как показать, что уравнение (25) действительно соответствует объемному адсорбционному эксперименту?

Прежде всего следует отметить, что данные, полученные с помощью объемного метода, содержат ограниченную (неполную) информацию об адсорбционной системе (например, с помощью этого метода нельзя обнаружить изменение объема адсорбента под действием адсорбции, а также выделить отвечающий этому изменению тепловой эффект, см. ниже). Эта ограниченность должна быть присуща и термодинамической модели объемного эксперимента, а значит, и уравнению (25) и всем получаемым из него следствиям. Система сравнения для определения избыточных величин выбирается в соответствии с условиями калибровки. Строго говоря, мы использовали только постоянство массы адсорбента и равенство объемов газа в условиях калибровки и при проведении адсорбции. Что касается других избыточных величин ($U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и др.), то принималось, что они определяются в соответствии с уравнением (9), где $Y^{(\alpha)}$ и $Y^{(\beta)}$ — значения соответствующих величин в фазах системы сравнения. Подчеркнем, что фаза α — это однородный газ (адсорбат) при p и T *эксперимента*, а не в условиях калибровки адсорбента. Такой ее выбор возможен, поскольку фазы α и β в системе сравнения, как уже говорилось ранее, принимаются независимыми друг от друга (в отличие от фаз в методе Гиббса). Но уравнение (9) нельзя использовать для практического вычисления избыточных величин, так как значение Y для большинства экстенсивных величин, кроме m, m_A и V, не может быть найдено из эксперимента. Поэтому избыточные величины $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и т. п. рассчитывают другим

путем, а именно с использованием фундаментального уравнения (25) и его следствий; таким образом, происходит автоматическое согласование всех избыточных величин, и на первый план выступает форма фундаментального уравнения.

Если бы мы выбрали систему сравнения иначе, например, следуя методу Гиббса, то получили бы другое фундаментальное уравнение; но для определения термодинамических величин, входящих в него, объемный метод был бы непригоден, потому что мы не смогли бы использовать условия калибровки, а следовательно, уравнение нельзя было бы применить непосредственно к адсорбционному эксперименту.

В качестве дополнительной иллюстрации к сказанному рассмотрим гравиметрический метод определения адсорбции [23]. Фундаментальное уравнение для него в случае однокомпонентного адсорбата имеет вид [15, с. 11; 16]

$$dU^{(s)} = TdS - pdV^{(s)} + \Delta\mu_A dm_A + \mu dm^{(s)}, \qquad (26)$$

$$V^{(s)} = V - (m - g)\,\tilde{V}^{(g)} - m_A\tilde{V}_A, \qquad (27)$$

где g — увеличение массы адсорбента в результате адсорбции, приравниваемое в гравиметрическом методе величине адсорбции, т. е. $g=m^{(s)}$.

Это равенство и $m_A^{(s)}=0$ представляют в случае гравиметрического метода два условия, требуемые УСС. Величина m в (27) — это полное количество адсорбируемого вещества в системе; $\tilde{V}^{(g)}$ — мольный объем равновесного (однородного) газа; $\tilde{V}_A$ — мольный объем адсорбента (вместо него можно использовать удельный объем). Особенностью уравнения (26) по сравнению с уравнением (25) является появление добавочного члена, содержащего $V^{(s)}$. Нетрудно показать, что, оставаясь в рамках гравиметрического метода, т. е. не прибегая к каким-то дополнительным измерениям, невозможно из эксперимента найти величину $V^{(s)}$. Это затрудняет получение строгим путем термодинамических следствий из уравнения (26) (до сих пор такой вывод никем не проводился). Обычно значение $V^{(s)}$ без доказательств полагают равным нулю и считают гравиметрический метод идентичным объемному, но такое предположение не представляется вполне убедительным. Для нас здесь в первую очередь важно то, что изменение формы фундаментального уравнения существенно влияет на возможность его дальнейшего применения.

Адсорбция происходит и при контакте твердого тела с индивидуальной жидкостью. Из общих соображений очевидно, что свойства жидкости (в частности, ее плотность) вблизи поверхности раздела должны существенно отличаться от ее свойств в объеме, причем адсорбцию можно описать, например, формулой [24]:

$$m^{(s)} = m - V\rho^{(ж)}, \qquad (28)$$

где V — объем, реально занимаемый жидкостью в адсорбционной системе (отличается от объема $V°$, который занимает та же жидкость в отсутствие адсорбента); $\rho^{(ж)}$ — плотность однородной жидкости.

Однако экспериментальные измерения, которые позволили бы рассчитать $m^{(s)}$ по этой формуле, провести трудно, потому что при пикнометрических измерениях нельзя отделить друг от друга изменения объема жидкости и адсорбента (последним, правда, обычно пренебрегают). Избыточный объем $V_v^{(s)}$ для эксперимента, которому соответствует формула (28), следовало бы записать так:

$$V_v^{(s)} = (\widetilde{V}_A - \widetilde{V}_A^{\circ})\, m_A + \widetilde{V}^{(ж)}\,(m - m^{\circ}), \tag{29}$$

где V°_A и V_A — мольные объемы адсорбента соответственно до и после приведения жидкости в контакт с твердым телом; m° — число молей жидкости в системе сравнения (с объемом $V^{\circ} = m^{\circ}\widetilde{V}^{(ж)}$); $V^{(ж)}$ — мольный объем однородной жидкости.

Если считать, что $V_A = V^{\circ}_A$, то

$$V_v^{(s)} = \widetilde{V}^{(ж)}\,(m - m^{\circ}) = m^{(s)}\widetilde{V}^{(ж)}, \tag{30}$$

где $m^{(s)}$ в этом приближении совпадает с определением (28). Индекс у $V_v^{(s)}$ введен, чтобы отличить данный избыточный объем от объемов $V^{(s)}$, соответствующих другим определениям (например, можно было бы рассматривать систему сравнения, в которой число молей жидкости равно числу молей в реальной адсорбционной системе, т. е. $m^{(s)} = 0$, а $V^{(s)}$ — изменение объема адсорбента и адсорбата в результате адсорбции). Отметим, что равенства $V^{(\alpha)} = V^{\circ} = \widetilde{V}^{(ж)} m^{\circ}$, $m^{(s)} = 0$ и др. соответствуют одному из условий, требуемых УСС. Второе условие во всех случаях $m_A^{(s)} = 0$.

Количественную оценку изменений плотности жидкости вблизи поверхности твердого тела проводили в основном с помощью приближенных формул [25] или моделирования процесса адсорбции с помощью ЭВМ [15, с. 63]. В обоих случаях делаются предположения об адсорбционном потенциале поверхности и его зависимости от расстояния. В [15, с. 63] приведена расчетная кривая (литературные данные) для зависимости адсорбции чистой жидкости от плотности адсорбента. По всем оценкам оказывается, что повышение плотности у плоской поверхности может быть значительным (десятки процентов), правда, в тонком слое вблизи границы раздела.

Недавно [13] было проведено экспериментальное исследование зависимости адсорбции чистой жидкости (метанол, этанол, пропанол и др.) на твердом пористом адсорбенте (активный уголь) от давления в широком интервале давлений от 0,1 до $\sim$200 МПа. Избыточную адсорбцию Γ_1 (обозначение авторов; величина Γ_1 выражена в г/г) определяли примерно так, как указано выше. Было найдено, что в достаточно широком интервале давлений адсорбция отрицательна, т. е. адсорбционный слой имеет меньшую плотность, чем жидкость в объеме (при том же внешнем давлении). Это явление было объяснено особенностями упаковки молекул в порах угля. Для интерпретации результатов была использована модель адсорбционного слоя с объемом $V_{адс}$ и плотностью ρ_s. Полное содержание вещества в этом слое Γ_t* связано с избыточной адсорбцией Γ_1 известным соотношением, которое получается из уравнения (24):

$$\Gamma_1 = \Gamma_t\,(1 - \rho_1^{(ж)}/\rho_s) = V_{адс}\rho_s\,(1 - \rho_1^{(ж)}/\rho_s), \tag{31}$$

где $\rho_1^{(ж)}$ — плотность однородной жидкости в объеме.

Второй существенный результат этой работы, согласующийся с полученными экспериментальными данными, — постоянство (независимость от давления) величины $V_{адс}$. Было найдено, что до давлений 80—90 МПа для всех изученных веществ $V_{адс} \approx$ $\approx 0{,}19$ см³/г (на единицу массы адсорбента). При более высоких давлениях, по-видимому, наступают отклонения от этой модели.

Систематические исследования, подобные описанному в [13], начались лишь в недавнее время (что объясняется техническими трудностями при их проведении) и имеют большую перспективу в теоретическом и практическом плане. Они расширяют экспериментальную термодинамическую информацию о системе, позволяя вычислять производную от межфазного натяжения σ (более корректно, от величины $\Delta\mu_A$) по давлению. Эта производная используется, в частности, для предсказания адсорбируемости веществ из бинарных смесей [14]. При обработке результатов было бы, однако, правильнее использовать строгие и последовательные теоретические представления, а не модель гипотетического слоя. Отметим, также, что в работе [13], как и в большинстве работ по адсорбции, не приводится фундаментальное уравнение для исследуемой системы.

3.3.2. АДСОРБЦИЯ ИЗ СМЕСЕЙ

Адсорбции из смесей, как правило, бинарных, в особенности адсорбции из жидких растворов, посвящено очень большое число исследований (см. обзоры [26—28]). Тем не менее в теоретическом плане не наблюдается заметного прогресса. Здесь будут рассмотрены главным образом вопросы, связанные с различными определениями величины адсорбции из жидких растворов и выбором системы сравнения в разных случаях. (Обобщение приведенных в предыдущем разделе формул для адсорбции однокомпонентного газа на случай адсорбции из газовой смеси не представляет принципиальных трудностей [16]. Поэтому мы на этом останавливаться не будем.)

Система сравнения при описании адсорбции из растворов непосредственно связана с формулами, по которым проводится расчет адсорбции, и даже с единицами, в которых измеряются

* «Абсолютная» адсорбция по терминологии авторов. Как уже отмечалось, этот термин неудачен и не соответствует физической картине явления.

концентрации. На практике обычно используют одну из трех формул для расчета избыточной адсорбции i-го компонента жидкой смеси:

$$\Gamma_i^{(v)} = V^\circ (c_i^\circ - c_i)/A, \quad (32)$$

$$\Gamma_i^{(g)} = G^\circ (g_i^\circ - g_i)/(AM_i), \quad (33)$$

$$\Gamma_i^{(n)} = m^\circ (x_i^\circ - x_i)/A. \quad (34)$$

Во всех случаях эксперимент проводят одинаково. Определенное количество раствора объемом V° с массой G° и содержащее суммарное число молей веществ, равное m° (в котором мольно-объемная концентрация i-го компонента с молекулярной массой M_i равна c_i°, его массовая доля равна g_i°, а мольная доля x_i°), приводится в контакт с твердым адсорбентом. В результате адсорбции концентрация i-го компонента в объеме изменяется и становится равной соответственно c_i, g_i и x_i. Определению каждой из величин $\Gamma_i^{(v)}$, $\Gamma_i^{(g)}$ и $\Gamma_i^{(n)}$ отвечает своя система сравнения, задание которой связано с расчетной формулой*. Во всех случаях, однако, первое из условий УСС одинаково: $m_A^{(s)}=0$. Второе условие для жидкой фазы записывается следующим образом:

а) формула (32): $V^{(\alpha)} = V^\circ$,

б) формула (33): $\sum (g_i^\circ - g_i) = 0$,

в) формула (34): $\sum (x_i^\circ - x_i) = 0$.

Эти условия нетрудно получить из формул (32)—(34). Во всех случаях избыточный объем $V^{(s)}$ не равен нулю. В случае а) часто пренебрегают изменением объема не только адсорбента, но и раствора после приведения его в контакт с твердым телом, полагая $V^{(s)}=0$, но это является лишь приближением. Поэтому для всех трех вариантов справедливо фундаментальное уравнение в форме (14), хотя значения избыточных величин, конечно, в каждом случае будут различными. Выражения для избыточных объемов приведены в [16, 17]. Можно ввести формально систему сравнения, для которой второе условие УСС следует записать в виде $V^{(s)}=0$. Тогда формула для адсорбции будет иметь вид

$$\Gamma_i' = (V^\circ c_i^\circ - V c_i)/A, \quad (35)$$

где V — объем раствора после адсорбции (или объем фазы α системы сравнения).

В случае б) система сравнения содержит ту же суммарную массу вещества, что и реальная адсорбционная система (но соотношение компонентов будет, конечно, другим). В случае

* Адсорбция, определяемая формулами (33) и (34), аналогична так называемой приведенной адсорбции на границе флюид — флюид [2].

в) в реальной системе и системе сравнения одинаково суммарное число молей. Ясно, что избыточный объем равен нулю только тогда, когда у всех компонентов парциальные мольные объемы одинаковы и не зависят от концентрации (т. е. равны соответствующим мольным объемам чистых жидкостей). Такое условие практически никогда не реализуется.

В электрохимических работах по исследованию адсорбции на границе электрод — раствор электролита используется обычно другая система сравнения [29, 30]. Еще Гиббс [1], обсуждая возможность распространения теории капиллярности на электрохимические системы, рекомендовал принять адсорбцию электрода равной нулю (в качестве электрода рассматривалась жидкая ртуть). Это условие в виде $m_A^{(s)}=0$ используется и сейчас, хотя обычно не оговаривается. В качестве второго условия, требуемого по УСС, обычно принимают равенство нулю адсорбции $m_1^{(s)}$ растворителя (большей частью воды). Формулу для адсорбции i-го компонента, кроме компонента 1, можно записать в нескольких вариантах в зависимости от способа выражения концентрации:

$$\Gamma^{(v)}{}_{i,1} = \frac{m_i^\circ}{A}\left(1 - \frac{V}{V^\circ}\frac{c_i}{c_i^\circ}\right) = \frac{V c_i^\circ - V c_i}{A} =$$

$$= \frac{m_i^\circ}{A}\left(1 - \frac{x_1^\circ x_i}{x_1 x_i^\circ}\right) = \frac{m_i^\circ}{A}\left(1 - \frac{c_1^\circ c_i}{c_1 c_i^\circ}\right), \quad (36)$$

где индекс «нуль» относится к исходному (до адсорбции) раствору, а величины без индекса — к фазе α системы сравнения.

Очевидно, что в этом случае избыточный объем

$$V^{(s)} = V^\circ (c_1^\circ/c_1 - 1) \neq 0.$$

Здесь не учтено изменение объема раствора и адсорбента при адсорбции. Следует подчеркнуть, что избыточный объем является такой же «представительной» характеристикой адсорбционной системы, как и сама адсорбция. Поэтому задача экспериментального определения избыточных объемов привлекает все больше внимания [31, 32]. Принципиальная равнозначность двух факторов в явлении адсорбции из растворов — изменение плотности раствора у поверхности и изменение концентраций в результате адсорбции — подчеркивается в [24].

Новые возможности в изучении адсорбции из растворов открывает использование высоких давлений [14]. В работе [14], однако, отмечается, что для проведения достаточно тонкого термодинамического анализа необходимо существенное повышение точности адсорбционного эксперимента.

В заключение рассмотрим следующий вопрос. При описании адсорбции из жидких растворов очень часто используют различные модели адсорбционного слоя, в котором происходит конкуренция между компонентами, причем взаимное вытеснение происходит в соответствии с геометрическими размерами моле-

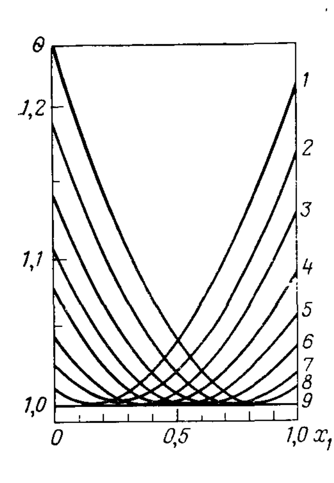


Рис. 3.2. Зависимость $\theta=\Sigma\bar{V}^{(\alpha)}{}_i c^\circ_i$ от мольной доли x_i первого компонента в равновесном растворе для системы тетрахлорид углерода — диэтиловый эфир. Значения мольной доли CCl_4 в исходном (до адсорбции) растворе, т. е. x_1°, равны соответственно:
1 — 0,1; *2* — 0,2; *3* — 0,3; *4* — 0,4; *5* — 0,5; *6* — 0,6; *7* — 0,7; *8* — 0,8; *9* — 0,9

кул компонентов, поскольку объем слоя считается неизменным. В реальных системах также происходит конкуренция, о чем свидетельствуют положительные и отрицательные значения избыточной адсорбции. Условия взаимного вытеснения обычно записывают, следуя известной работе Гуггенгейма и Адама [33]. Хотя там рассматривалась граница раздела жидкость — пар (точнее, вакуум), результаты работы [33] переносят на границы раздела флюид — твердое тело, в том числе и на условия вытеснения. Рассмотрим только одно из условий для адсорбции $\Gamma_i^{(v)}$ (два других, очевидно, правильны), которое запишем в виде

$$\sum \bar{V}_i \Gamma_i^{[v]} = 0, \qquad (37)$$

где $\bar{V}_i$ — парциальный мольный объем i-го компонента в фазе системы сравнения.

По существу соотношение (37) определяет новое значение адсорбции $\Gamma_i^{[v]}$, хотя ее обычно отождествляют с величиной $\Gamma_i^{(v)}$ [уравнение (32)], что в общем случае неверно, и записывают условие вытеснения так:

$$\sum \bar{V}_i \Gamma_i^{(v)} = 0. \qquad (38)$$

Между величинами $\Gamma_i^{(v)}$ и $\Gamma_i^{[v]}$ существует связь [34]:

$$\Gamma_i^{[v]} = \Gamma_i^{(v)} + \frac{c_i V^\circ}{A}\left(1 - \sum \bar{V}_i c_i^\circ\right) = \Gamma_i^{(v)} + \frac{c_i V^\circ}{A}(1-0). \qquad (39)$$

В зависимости от характера взаимодействия в объеме однородного раствора второй член в правой части может вносить разный вклад; для идеального раствора он, очевидно, равен нулю. На рис. 3.2, взятом из [34], приведена рассчитанная зависимость θ от x_1 (мольной доли компонента 1 в равновесном растворе) для смеси тетрахлорид углерода — диэтиловый эфир. Поясним этот рисунок. Пусть в исходном растворе концентрация компонента 1 равна x_1°. Равновесная концентрация x_1 после приведения раствора в контакт с адсорбентом может быть как меньше, так и больше, чем x_1°. В отсутствие адсорбции $x_1=x_1^\circ$, $c_i=c_i^\circ$ и $\Sigma\bar{V}_i c_i^\circ=\Sigma\bar{V}_i c_i=0$. Как видно из рисунка, для данной

системы при достаточном различии x_1° и x_1, т. е. заметной адсорбции компонента 1 (положительной или отрицательной) значение θ может существенно отклоняться от единицы, т. е. условие вытеснения (38) не выполняется. Кривые на рис. 3.2 вычислены с использованием литературных данных о зависимости парциальных мольных объемов CCl_4 и $(C_2H_5)_2O$ от состава раствора. Для некоторых систем отклонения θ от единицы малы, так что $\Gamma_i^{[v]} \cong \Gamma_i^{(v)}$.

3.3.3. АДСОРБЦИЯ МИКРОПОРИСТЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

В принципе описанный выше подход применим, конечно, и к микропористым адсорбентам с единственным отличием, что поверхность A в уравнениях всюду нужно заменить на массу адсорбента m_A, поскольку поверхность раздела фаз теряет физический смысл, если размеры пор, где размещается адсорбционная фаза, соизмеримы с размерами молекул адсорбата. Однако обычно используют модель адсорбции, что в этом случае вполне оправдано; модель заключается в том, что измеряемую величину адсорбции приравнивают полному содержанию вещества внутри микропор, пренебрегая, вследствие ее относительной малости, адсорбцией на внешней поверхности частиц микропористого адсорбента.

Ряд особенностей адсорбционных систем, содержащих микропористые адсорбенты (активные угли, цеолиты и др.), заставил выделить изучение адсорбции в микропорах в отдельную область, которая получила значительное развитие в последние годы как в экспериментальном, так и в теоретическом плане (см., например, [15, 35]). Наиболее распространенной и признанной теорией адсорбции микропористыми адсорбентами является теория объемного заполнения микропор — ТОЗМ [35, 36].

С термодинамической точки зрения здесь может представлять интерес ряд аспектов, связанных с особым состоянием вещества, адсорбированного в микропорах. Интересен также механизм заполнения микропор (по сравнению с заполнением мезопор) и проявление этого механизма в капиллярной конденсации. В связи с этим следует упомянуть работу [37], где проведена новая классификация возможных механизмов заполнения микропор и показано, что, несмотря на отсутствие мениска, в ряде случаев вещество в микропоре может находиться под отрицательным гидростатическим давлением.

Для определения средней плотности вещества в микропорах нужно знать объем микропор или, другими словами, «истинную» плотность твердого вещества каркаса. Иногда плотность пористых кристаллических тел (цеолиты) определяют, используя рентгеновские данные о распределении атомов в решетке. Однако такой способ может вызвать возражения: а) для нахождения объема пор нужно делать какие-то предположения о ван-дер-ваальсовых радиусах атомов, выстилающих стенки полостей,

а эти радиусы в данном случае могут быть оценены лишь приближенно; б) у реальных образцов, используемых в эксперименте, могут наблюдаться отклонения от идеальной структуры; например, они иногда в заметной степени аморфизированы и т. п.

В работе [38] предложен способ определения кажущейся плотности микропористых адсорбентов (в данном случае активного угля) с помощью гелиевой пикнометрии. Используя эти данные и предельные значения адсорбции, авторы нашли плотность адсорбированного вещества в заполненных микропорах. (Правильнее эту величину следовало бы называть относительной плотностью, поскольку объем микропор определен по гелию.) Оказалось, что плотность адсорбата в микропорах заметно отличается от плотности $\rho^{(ж)}$ соответствующей жидкости (для воды она ниже, для *н*-пентана — выше, чем $\rho^{(ж)}$). Эти данные подтверждают: жидкоподобное вещество в микропорах находится в особом состоянии, что обусловлено малостью объема, взаимодействием со стенками и принудительной (до некоторой степени) упаковкой молекул в поре.

3.4. ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

Теплоты адсорбции — энергетические характеристики адсорбционного процесса — определяют в основном двумя способами. 1. Из равновесных данных о зависимости адсорбированного количества от давления и температуры с помощью термодинамических соотношений, приведенных в табл. 3.1 (равновесные теплоты адсорбции). 2. Непосредственным измерением в калориметре теплового эффекта адсорбционного процесса [23]. Во втором случае, очевидно, теплоты соответствуют неравновесному процессу. Если уменьшать впуск вещества в калориметр, то мы будем приближаться к некоторой равновесной (и притом дифференциальной) теплоте, но все равно нужно в принципе вводить какие-то поправки, связанные с конкретной конструкцией калориметра, чтобы измеренную теплоту можно было сопоставлять с какой-то из равновесных (рассчитанных) теплот.

*Таблица 3.1. Равновесные теплоты адсорбции [16] (однокомпонентный адсорбат)**

Дифференциальные теплоты	Интегральные теплоты
1. $q_{st} = \widetilde{H}^{(g)} - \overline{U}^{(s)}$	1. $\widetilde{q} = \widetilde{H}^{(g)} - \widetilde{U}^{(s)}$
2. $q_d = \widetilde{U}^{(g)} - \overline{U}^{(s)} = q_{st} - RT$	2. $q_i = \widetilde{U}^{(g)} - \widetilde{U}^{(s)} = \widetilde{q} - RT$
3. $\overline{q} = \frac{\partial}{\partial \Gamma}(\Gamma q_{int}) = q_{st} + \left(\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial m^{(s)}}\right)_T m_A$	3. $q_{int} = \widetilde{H}^{(g)} - \widetilde{U}^{(s)} + \frac{\Delta\mu_A}{m^{(s)}} m_A$
4. $q = \widetilde{U}^{(g)} - \overline{U}^{(s)} + \left(\frac{\partial \Delta\mu_A}{\partial m^{(s)}}\right)_T m_A$	4. $\widetilde{\widetilde{q}} = \widetilde{U}^{(g)} - \widetilde{U}^{(s)} + \frac{\Delta\mu_A}{m^{(s)}} m_A$

* Все формулы получены из фундаментального уравнения (25). Здесь q_{st} — изостерическая теплота; q_d — «дифференциальная» теплота; q_{int} — «интегральная теплота»; знаком ~ обозначены среднемольные величины, с чертой наверху — дифференциальные мольные; $\widetilde{H}^{(g)}$ — энтальпия газа; $\widetilde{U}^{(g)} = \widetilde{H}^{(g)} - RT$. Между мольными $\widetilde{Y}^{(s)}$ и дифференциальными $\overline{Y}^{(s)}$ величинами существует связь:

$$\overline{Y}^{(s)} = \widetilde{Y}^{(s)} + \Gamma (\partial \widetilde{Y}^{(s)} / \partial \Gamma)_T. \qquad (40)$$

Вопросу о сопоставлении калориметрических теплот с равновесными посвящено значительное число работ, начиная примерно с 20-х годов. Однако такие сопоставления носили эпизодический характер, а систематическое исследование не проводилось. Обычно просто сравнивали калориметрическую теплоту, измеренную в изотермическом, адиабатическом или каком-либо другом калориметре, с q_{st} или q_d (см. табл. 3.1). В зависимости от принятой модели происходящих в калориметре процессов измеренная теплота должна приближаться либо к q_{st}, либо к q_d. Никакие статистические оценки значимости различия или совпадения калориметрических и равновесных теплот не проводились. В последнее время интерес к этому вопросу значительно усилился. Уже накоплен достаточно большой экспериментальный материал, который показывает, что наряду со случаями, когда калориметрическая теплота (после введения соответствующей поправки) практически совпадает с q_{st} (или q_d), есть немало случаев, когда калориметрические теплоты существенно отличаются от равновесных, причем отклонение может быть как в большую, так и в меньшую сторону и выходит далеко за пределы погрешности опыта.

Первое достаточно представительное и впечатляющее сопоставление калориметрической и изостерической теплот было сделано Рукеролем с сотр. [39], из работы которых заимствован рис. 3.3. В некоторых случаях расхождения наблюдаются только в какой-то области значений адсорбции, в других случаях — при всех ее значениях. Исследование причин расхождения значений, которые по физическому смыслу должны быть практически одинаковыми, имеет, на наш взгляд, принципиальное значение для термодинамической теории адсорбции и ее приложений к обработке результатов эксперимента и интерпретации его результатов. В принципе калориметрическая теплота адсорбции должна давать достаточно хорошую оценку термодинамической, т. е. равновесной, теплоты, иначе проведение измерений теряет смысл. В литературе приводится немало различных формул для калориметрических теплот адсорбции. Многие из них имеют тот недостаток, что заменяют необратимый процесс измерения некоторым обратимым (в термодинамическом смысле) процессом, который считается эквивалентным первому. Следует подчеркнуть, что все эти формулы имеют «ядро», включающее главную часть теплового эффекта и равное какой-либо из рав-

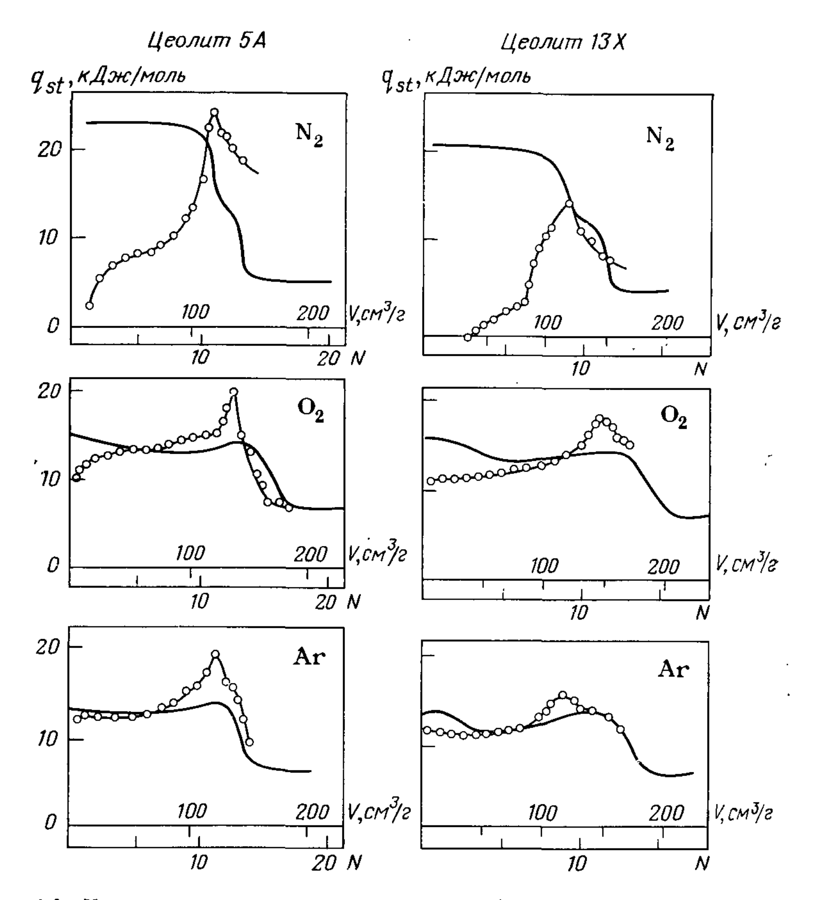


Рис. 3.3. Калориметрические (сплошные линии) и изостерические (линии с точками) теплоты для шести систем.

(На оси абсцисс даны две шкалы для количества адсорбированного вещества: в см³ газа, приведенного к нормальным условиям, и в среднем числе молекул N, приходящихся на полость цеолита.)

новесных теплот адсорбции, и добавочные члены к нему, введение которых нередко содержит элементы произвола. (Добавочные члены по приближенным оценкам не должны быть велики.)

При расчете равновесных теплот из изотерм адсорбции также могут возникать погрешности. Прежде всего следует отметить погрешности, обусловленные малым числом экспериментальных точек при определении зависимости $\ln p$ или $\ln c$ от $1/T$, т. е. малым числом температур, при которых измеряются изотермы адсорбции, и разбросом этих точек относительно прямой в указанных координатах. Конечно, в каждом отдельном случае причины расхождения калориметрических и равновесных теплот нужно рассматривать с учетом конкретных обстоятельств.

Большое влияние должна оказывать частичная необратимость адсорбции (при наличии активных адсорбционных центров).

Рассмотрим подробнее рис. 3.3. Приведенные на нем изостерические теплоты определены в [40] в том же температурном интервале, в котором измерялись калориметрические теплоты. Существенно, что их вычисляли по двум точкам (соответствующим температурам 77 и 89 К; калориметрические опыты проводили при 77 К). Различие очень велико для адсорбции N_2 и значительно меньше для O_2 и Ar. Авторы [39] считают, что в данном случае в начальной области заполнений неправильными являются изостерические теплоты, и приводят два возможных источника ошибок: а) неполная обратимость адсорбции, которую, однако, трудно обнаружить экспериментально при давлениях $\approx 10^{-3}—10^{-7}$ Н/м²; б) наличие зависящей от температуры очень медленной активированной диффузии в тонких порах, из-за чего измеряемое (на самом деле неравновесное) давление оказывается тем более завышенным, чем ниже температура; это приводит к заниженным значениям рассчитываемой теплоты.

При больших заполнениях на кривых изостерических теплот наблюдается резкий максимум, отсутствующий у калориметрических теплот (или, по крайней мере, лишь слабо выраженный в случае O_2 и Ar). Авторы объясняют этот максимум тем, что предельное число молекул в полости цеолита уменьшается с ростом температуры, т. е. условие N = const (N — число молекул на полость), используемое при расчете изостерической теплоты, вблизи предела заполнения может соответствовать разным физическим состояниям при более низкой и более высокой температурах; при более высокой температуре вещество адсорбируется уже частично на внешней поверхности кристаллов, а значит, при более высоких давлениях (что приводит к завышению q_{st}). По поводу изложенного сделаем два замечания: а) если бы изостерические теплоты вычислялись не по двум, а по многим точкам, возможно, указанные выше эффекты удалось бы исключить; б) резкие максимумы при больших заполнениях наблюдались в случае цеолитов и для калориметрических теплот [41].

Цеолиты относятся к классу кристаллических микропористых адсорбентов. Для таких адсорбентов выявилась возможность в ряде случаев по сложной (ступенчатой) зависимости теплот адсорбции от Г проводить «молекулярно-структурный анализ» (см., например, [42]), т. е. идентифицировать разные структурные участки в качестве адсорбционных центров с определенной энергией адсорбции.

Рассмотрим еще один вопрос, связанный с теплотами адсорбции и имеющий особое значение в области Генри, для которой можно найти константу адсорбционного равновесия [12, 16], определяющую порядок выхода (и разделения) веществ в адсорбционной хроматографии. Долгое время считалось, что адсорбционное равновесие определяется в основном теплотами ад-

сорбции веществ, хотя в выражение для константы Генри входит на равных правах член, содержащий изменение стандартной энтропии $\Delta\overline{S}_1^\circ$. До сих пор роль энтропийного фактора не оценена должным образом, хотя имеется немало экспериментальных данных (особенно в области адсорбционной хроматографии), когда для разных веществ теплоты адсорбции, т. е. наклон прямых в координатах $\ln K_1 - 1/T$ (где K_1 — константа Генри, или удерживаемый объем) примерно равны, а константы равновесия существенно различаются, т. е. прямые в указанных координатах приблизительно параллельны, но располагаются на значительном расстоянии друг от друга. Величина $\Delta\overline{S}_1^\circ$ связана, с одной стороны, с подвижностью адсорбированных молекул, а с другой, в случае пористых (особенно микропористых) адсорбентов — с соотношением размеров поры и молекулы. Эта связь может быть установлена методами статистической термодинамики.

Наконец, в заключение следует сказать несколько слов о теплоемкости адсорбированного вещества. Вопрос о теплоемкостях еще более сложен с принципиальной стороны, чем вопрос о теплотах. Не будем рассматривать способы экспериментального определения теплоемкости адсорбата калориметрическими методами (ссылки на работы, правда, только зарубежных авторов, приведены в обзоре [43]). Отметим только, что в принципе можно определять равновесные теплоемкости адсорбата из кривизны изостер, т. е. кривых (которые обычно считают прямыми) в координатах $\ln p - 1/T (\Gamma = \mathrm{const})$. Для выявления кривизны нужны очень точные экспериментальные данные в достаточно широком интервале температур и с большим числом точек в этом интервале. В силу экспериментальных трудностей такие определения до сих пор проводили в основном хроматографическим методом в области Генри [44, 45]. О теплоемкостях см. также разд. 3.6.

3.5. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА СОСТОЯНИЕ АДСОРБЕНТА

Не будем рассматривать работы, где непосредственно определяли изменение геометрических параметров твердого тела под действием адсорбированного вещества. Таких работ имеется значительное число, но для обнаружения изменения адсорбента требуется специальный эксперимент. Обсудим следующий вопрос: можно ли, основываясь на эксперименте по измерению адсорбции при разных температурах и давлениях и не привлекая никаких других данных, разделить, например, тепловой эффект адсорбции, приписав часть его адсорбенту, а часть адсорбату, подобно тому как это делается в случае обычных растворов, когда вводят парциальные мольные величины (термодинамика адсорбции имеет немало общего с термодинамикой растворов). В известной работе [46] делается вывод, что такое разделение провести можно, притом чисто термодинамическим путем. В этой

работе имеется, однако, ошибка, на первый взгляд незначительная, — неправильно написан индекс у одной из частных производных. Но этого оказалось достаточно, чтобы и вывод из исходного уравнения был неверным. На самом деле, как показано в [47], используя только фундаментальное уравнение (25) (объемный метод измерения адсорбции), такое разделение провести нельзя. Для изменения дифференциальной энтальпии адсорбента в [47] получено соотношение

$$\Delta\overline{H}_A = -\tilde{q}m^{(s)}/m_A, \tag{41}$$

где $\tilde{q}$ — одна из равновесных интегральных теплот адсорбции (см. табл. 3.1).

Таким образом, в рамках используемого термодинамического формализма, который диктуется способом проведения адсорбционного эксперимента, измеряемая теплота адсорбции в равной степени может быть приписана как адсорбенту, так и адсорбату (два равноправных взаимодействующих физических объекта), и ее нельзя разделить даже формально на вклады, приписываемые в отдельности адсорбату и адсорбенту. Отметим, что если в [46] устранить ошибку, то в результате получится уравнение (41).

3.6. «ДВУМЕРНЫЕ» ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОБОБЩЕННОЕ ПРАВИЛО ФАЗ

Определенная выше формальная адсорбционная фаза в принципе может состоять из нескольких «двумерных» фаз («двумерный» пар, «двумерная» жидкость, а также несколько модификаций «двумерного» твердого тела). Слово «двумерный» взято в кавычки, потому что в общем случае, как уже неоднократно подчеркивалось, нельзя представлять избыточную адсорбционную фазу в виде мономолекулярного двумерного слоя, как это часто делают (иногда просто для наглядности). Для систем флюид — флюид такие фазы и переходы между ними были обнаружены давно. Если включить поверхностные фазы в общее число фаз гетерогенной системы, то для плоских поверхностей раздела можно получить следующее обобщенное правило фаз (в наших обозначениях [16]):

$$f^{(s)} = (n + 2 + p) - (r + r') = f - r' + p, \tag{42}$$

где $f^{(s)}$ — общая вариантность системы; f — вариантность, соответствующая обычному правилу фаз Гиббса; n — число (независимых) компонентов; r — число объемных фаз; r' — число поверхностных фаз; p — число физически различимых границ между объемными фазами.

Как и обычное правило фаз, соотношение (42) является приближенным. В данном случае приближенность связана с заменой физических границ между "двумерными" фазами геометрическими (т. е. мы пренебрегаем "двумерными" избытками). При переходе к адсорбции на твердых поверхностях картина

усложняется. Во-первых, для четкого наблюдения двумерных фазовых переходов адсорбирующая поверхность должна быть очень однородной (условие, которое для границ флюид — флюид выполняется автоматически). Во-вторых, в этом случае возможны фазовые переходы нового типа. Их стали изучать недавно, так что русская терминология еще не вполне устоялась. Обычно две возможные «упаковки» адсорбированных молекул на поверхности кристаллической грани адсорбента обозначают как «соразмерную» (commesurate) и «несоразмерную» (incommesurate) фазы. Соразмерная фаза повторяет строение кристаллической грани (с учетом собственных размеров молекул адсорбата), а несоразмерная фаза обычно соответствует плотной упаковке адсорбированных молекул и имитирует собственную решетку адсорбата. Конечно, это по существу лишь модели адсорбционного слоя, но их реалистичность подтверждается современными физическими методами исследования поверхностей. В последние годы изучение фазового строения адсорбированных на твердых поверхностях слоев ведется очень интенсивно [43] как прямыми физическими методами, так и косвенными — с помощью измерения изотерм адсорбции с вертикальными участками, а также теплоемкостей адсорбата и их зависимости от Г и *T*. Наибольшее число работ относится к графиту и слоистым кристаллам галогенидов металлов. Для ряда систем построены фазовые диаграммы, определены критические температуры и тройные точки, теплоты двумерных переходов и др. Правда, в последнее время в связи с увеличением точности измерений многие из полученных ранее результатов оспариваются. Выделены системы, для которых данные наиболее надежны [48]. Указывается на необходимость существенного повышения точности эксперимента, в частности экспериментального определения теплоемкостей, для уменьшения погрешностей в значениях «двумерных» критических температур. Формулировка обобщенного правила фаз (42), включающая только фазовые переходы первого рода, должна, в общем, остаться без изменений, но на практике действие этого правила в большинстве случаев маскируется различными факторами, присутствующими в реальных системах, главным образом, неоднородностью поверхности.

Следует еще отметить, что многие современные работы в этой области посвящены математическому моделированию «двумерных» фазовых переходов, например, методом Монте-Карло. Эти аспекты относятся скорее к статистической термодинамике, и поэтому здесь не рассматриваются.

*
* *

В данном обзоре не случайно много внимания было уделено различным формальным вопросам, возникающим в термодинамике адсорбции. Эти вопросы имеют прямое отношение к обработке адсорбционных экспериментальных данных с помощью соответствующих термодинамических уравнений. Правильный выбор уравнений обеспечивается адекватностью термодинамической модели реальному эксперименту. Таким образом, формальная сторона непосредственно отражает наше понимание особенностей явления (в данном случае — адсорбции на твердых поверхностях).

Как уже говорилось, наряду с методом избытков развивается и метод слоя конечной толщины. Время от времени появляются работы (см., например, [49]), в которых авторы пытаются доказать, что в разного рода экспериментах (адсорбционных, хроматографических, спектроскопических и др.) мы имеем дело с *полным* количеством адсорбированного вещества, а не избытком. Об адсорбции уже говорилось выше. Очевидно также, что молекулы, находящиеся на разном расстоянии от адсорбирующей поверхности, возмущены в разной степени и по-разному поглощают излучение. Спектрометр же регистрирует суммарное поглощение, в которое разные молекулы вносят разный вклад. Таким образом, определить спектроскопически полное количество адсорбированного вещества невозможно. Не являются корректными и попытки на основании закона взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела оценить толщину адсорбционного слоя [49]. Такие попытки для границы флюид — флюид делались и раньше [5]. Но помимо того, что подход, описанный в [49], дает лишь очень грубую и неоднозначную оценку некоторой эффективной толщины слоя, к проблеме построения непротиворечивой термодинамической теории адсорбции, связанной с экспериментом, эта оценка вообще отношения не имеет, так как не может быть в ней использована.

Следует еще раз подчеркнуть, что некоторые обсуждавшиеся в данной статье вопросы намеренно полемически заострены, чтобы достаточно отчетливо выявилась точка зрения автора, которая, как он надеется, в результате стала ясной читателю, даже если он с ней не полностью согласен.

3.7. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гиббс Д. В.* Термодинамика. Статистическая механика: Пер. с англ./Под ред. Д. И. Зубарева. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях: Пер. с англ./Под ред. И. З. Фишера. М.: Издатинлит, 1963. 292 с.
3. *Defay R. e. a.* Surface tension and adsorption. London: Longmans, 1966. 432 p.
4. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика: Пер. с нем./Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Мир, 1971. 296 с.
5. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
6. *Hansen R. S.*//J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N 2. P. 410—415.
7. *Goodrich F. C.*//Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. N 12. P. 3403—3415.
8. *Tykodi R. J.*//J. Chem. Phys. 1954. V. 22. N 10. P. 1647—1654.
9. *Schay G.*//Pure Appl. Chem. 1976. V. 48. P. 393—400.

10. *Вернов А. В., Лопаткин А. А.*//ЖФХ. 1979. Т. 53. № 12. С. 3161—3166.
11. *Вернов А. В., Лопаткин А. А.*//ЖФХ. 1980. Т. 54. № 9. С. 2327—2330.
12. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
13. *Ozawa S. e. a.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. N 5. P. 1049—1057.
14. *Ozawa S. e. a.*//Ibid. P. 1059—1068.
15. Адсорбция в микропорах: Сб. докладов./Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. М.: Наука, 1983. 216 с.
16. *Лопаткин А. А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
17. *Вернов А. В., Лопаткин А. А.*//ЖФХ. 1981. Т. 55. С. 438—444.
18. *Толмачев А. М.*//Усп. химии. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 769—791.
19. *Steele W. A.* The Interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 350 p.
20. *Ларионов О. Г.*//Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов/Под ред. М. М. Дубинина. Ташкент, Изд-во Фан УзССР, 1979. С. 49—57.
21. *Menon P. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. N 13—14. P. 3058—3060.
22. *Wakasugi Y. e. a.*//J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 79. N 2. P. 399—409.
23. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
24. *Schay G.*//J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 99. N 2. P. 597, 598.
25. *Стил У.*//Межфазовая граница газ — твердое тело: Пер. с англ./Под ред. А. В. Киселева. М.: Мир, 1970. С. 260—315.
26. *Everett D. H.*//Colloid Science. London: The Chemical Society. 1973. V. 1. P. 49—102.
27. *Brown C. E., Everett D. H.*//Colloid Science. London: The Chemical Society. 1975. V. 2. P. 52—100.
28. *Everett D. H.* Adsorption at the gas — solid and liquid — solid interface/Ed. J. Rouquerol and K. S. W. Sing. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 1—19.
29. *Парсонс Р.*//Некоторые проблемы современной электрохимии/Под ред. Дж. Бокриса: Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Издатинлит, 1958. С. 125—208.
30. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
31. *Авраменко В. А., Беспечнова Е. С., Глущенко В. Ю.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 8. С. 1747—1750.
32. *Авраменко В. А. и др.*//ЖФХ. 1984. Т. 58. № 8. С. 2119—2121.
33. *Guggenheim E. A., Adam N. K.*//Proc. Roy. Soc. 1933. A139. P. 218—236.
34. *Вернов А. В., Лопаткин А. А., Мукерджи А. К.*//ЖФХ. 1982. Т. 56. № 6. С. 1382—1386.
35. *Дубинин М. М.*//Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов/Под ред. М. М. Дубинина. Ташкент: Изд-во Фан УзССР, 1979. С. 28—37.
36. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. М.: 1972. 127 с.
37. *Kadlec O.*//Adsorption Science Technology. 1984. V. 1. N 2. P. 133—150.
38. *Seliverstova I. I., Fomkin A. A., Serpinsky V. V.*//Adsorption of hydrocarbons in microporous adsorbents. II. Preprints of the Workshop/Eds. W. Schirmer, H. Stach. 1982. Berlin: Academy of Science of the GDR. P. 39—46.
39. *Rouquerol J. e. a.*//Thermochimie, Colloque Intern. CNRS Marseille — Paris: Ed. du CNRS, 1972. P. 537—545; P. 547—554.
40. *Dupont-Pavlovsky N., Bastick J.*//Bull. Soc. Chim. France 1970. P. 24—29.
41. *Джигит О. М. и др.*//ЖФХ. 1968. Т. 42. № 1. С. 198—202.
42. *Дубинин М. М., Исирикян А. А.*//ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1122—1125.
43. *Thomy A., Duval X.*//Adsorption at the gas — solid and gas — liquid interface/Ed. J. Rouquerol and K. S. W. Sing. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 411—420.
44. *Bertush T. I. e. a.*//Chromatographia. 1970. V. 3. N 8. P. 369—371.
45. *Vidal-Madjar C. e. a.*//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. N 7. P. 732—741.
46. *Copeland L. E., Young T. F.*//Advances in Chem. 1961. V. 33. P. 348—356.
47. *Лопаткин А. А.*//ЖФХ. 1980. Т. 54. № 8. С. 2116—2118.
48. *Klein J. R., Chan M. H. W., Cole M. W.*//Surface Sci. 1984. V. 149. N 1. P. 200—211.
49. *Серпинский В. В., Якубов Т. С.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 12—17.

NEW TENDENCIES IN THE THERMODYNAMICS OF ADSORPTION ON SOLID SURFACES

A. A. Lopatkin

Summary

One of the purposes of this review is to show that the thermodynamic theory of adsorption has not achieved its completion but is still in the state of development. This especially refers to the thermodynamics of adsorption on solid surfaces. Two main approaches exist in this field at present. One of them can be qualified as the generalisation of Gibb's initial theory of capillarity; it uses the excess extensive thermodynamic quantities determined mith respect to some reference system which is connected with a concrete experimental method of measurement of adsorbed quantity. The other approach deals with the physical surface layer of adsorbate having some definite thickness. The logical and practical advantages of the first approach have been shown. The choice of the reference system can be formalized as it is seen from the examples given in the paper, in particular, for the liquid (solution) — solid interface. The discrepancy that sometimes arises between equilibrium (e. g. isosteric) heats of adsorption and the calorimetric (nonequilibrium) heats is one of the questions that emerged in the last decade when the number of the corresponding experimental evidences increased. From the theoretical point of view the two kinds of heats must almost coincide. Some other questions concerning the adsorption on solids are also considered: adsorption under high pressures, the problem of excess volume determination, peculiarities of adsorption properties of the very interesting class of microporous adsorbents, the impossibility to detect, by means of routine adsorption measurements, the changes of adsorbent in the course of its interaction with adsorbate, the two-dimensional phase transitions in the surface layer etc. All these directions of experimental investigation must stimulate further development of the adequate and consequent thermodynamic theory of adsorption.

УДК 541.124+541.138 : 546.11

4. СООТНОШЕНИЕ БРЕНСТЕДА В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

И. О. Шапиро

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Установление механизма элементарного акта реакции относится к числу фундаментальных проблем физической химии. Для ее решения применяют различные теоретические и экспериментальные методы. Среди последних особое место занимает соотношение Бренстеда, устанавливающее линейную зависимость между константами скорости и равновесия реакции. Уже в первой работе, посвященной соотношению Бренстеда, было показано, что оно непосредственно характеризует элементарный акт реакции. В дальнейшем этот вывод получил более глубокое обоснование. В настоящее время коэффициент пропорциональности α этого соотношения рассматривается как важнейшая экспериментально определяемая характеристика элементарного акта реакции.

Установленное на примере реакций переноса протона соотношение Бренстеда традиционно используется для изучения механизма этого класса реакций. Однако эти исследования представляют интерес не только для реакции переноса протона. Имеются доказательства того, что закономерности изменения коэффициента α соотношения Бренстеда в реакциях переноса протона и в таких органических реакциях, как нуклеофильное и электрофильное замещение, элиминирование, присоединение по кратной связи, циклизации и др., сходны. Показано, что уравнения Тафеля и Поляни являются частными случаями соотношения Бренстеда.

Критерием состоятельности любой модели элементарного акта реакции может служить ее способность обосновать соотношение Бренстеда и дать объяснение совокупности данных об изменении коэффициента α в зависимости от условий реакции и свойств реагентов. Поэтому выяснение закономерностей изменения коэффициента α соотношения Бренстеда — необходимый элемент исследований механизма элементарного акта реакции.

Вплоть до 60-х годов сведения о соотношении Бренстеда ограничивались фактом существования корреляции между константами скорости и равновесия реакций с коэффициентом пропорциональности, равным положительной правильной дроби. С появлением релаксационных методов измерения кинетики быстрых реакций были обнаружены бренстедовские зависимости с коэффициентом α, равным нулю или единице. Практически в то же время были найдены зависимости с аномальными коэффициентами $\alpha(\alpha<0$ и $\alpha>1)$. Эти результаты послужили стимулом для развития представлений о механизме элементарного акта переноса протона.

Первое теоретическое обоснование соотношения Бренстеда было дано на основании теории абсолютных скоростей реакций. В рамках этой теории были интерпретированы основные закономерности изменения коэффициента α. В последнее время созданы и интенсивно развиваются принципиально иные модели элементарного акта реакции — теория кинетики реакций в полярных средах, предложенная Догонадзе и Кузнецовым, и теория неадиабатического переноса электрона, сформулированная Бендерским и Овчинниковым. В рамках этих теорий обосновано соотношение Бренстеда и даны объяснения закономерностей изменения коэффицента α в реакциях переноса протона.

В обзоре систематизированы и критически проанализированы полученные в последние годы данные о значениях и закономерностях изменения коэффициента α соотношения Бренстеда в реакциях переноса протона. Установлена зависимость между механизмом изменения (перестройки) структуры реагентов в реакциях переноса протона и коэффициентом α. С учетом найденных закономерностей изменения коэффициента α рассмотрены три указанные выше теории элементарного акта реакции. Выводы, сделанные на основании анализа механизма реакций переноса протона, могут быть распространены на другие классы реакций.

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Реакцию переноса протона от кислоты АН к отрицательно заряженному основанию B^- можно представить в виде

$$AH + B^- = A^- + HB \quad (1)$$

Соотношение Бренстеда

$$\lg k = \alpha \lg K + a \quad (2)$$

(α и a — постоянные в ряду гомологических реакций) устанавливает линейную зависимость между логарифмами констант скорости k и равновесия K реакции (1)*. Уже в первой работе [1] авторы соотношения (2) показали, что оно характеризует непосредственно элементарный акт реакции переноса протона. В дальнейшем при разработке теоретических интерпретаций бренстедовского соотношения этот вывод получил более глубокое обоснование.

Элементарный акт переноса протона рассматривается как протофильный процесс [2]. Суть его заключается в следующем. В молекуле кислоты АН вследствие электроноакцепторности анионного фрагмента А его связь с атомом водорода поляризована. В результате на водороде возникает некоторый положительный заряд. Основание B^- атакует атом водорода и отрывает протон. В пользу такой трактовки механизма элементарного акта переноса протона свидетельствуют линейная зависимость между кислотно-основными свойствами реагентов и скоростью реакций переноса протона, а также высокая чувствительность последней к изотопному замещению переносимого атома водорода [2, с. 347]. Различные аспекты этой концепции изложены в работах [2—5].

Преставления о протофильном механизме переноса протона согласуются с выводами теории абсолютных скоростей реакций [6] и теории кинетики реакций, разработанной Догонадзе и Кузнецовым [7, 8]. Эти теории отличаются в трактовке характера движения протона от кислоты к основанию. Теория абсолютных скоростей реакций исходит из предположения о том, что это движение можно рассматривать как непрерывный (классический) процесс. Согласно теории Догонадзе — Кузнецова перенос протона происходит туннельно (квантовомеханически).

Более сложный подход к описанию механизма переноса протона предложен в модели Бендерского — Овчинникова [9, 10]. В ней предполагается, что указанная реакция осуществляется в результате двух взаимосвязанных процессов — переноса с основания на кислоту электрона и движения атома водорода кислоты в обратном направлении. На основе этих трех моделей элементарного акта реакции разработаны изложенные ниже интерпретации соотношения Бренстеда.

* Применительно к реакциям ионизации кислот терминам «константа скорости» и «константа равновесия» соответствуют термины «кинетическая кислотность» и «равновесная (термодинамическая) кислотность».

4.2. ИНТЕРПРЕТАЦИИ СООТНОШЕНИЯ БРЕНСТЕДА

4.2.1. ПОДХОД БЕЛЛА — ХОРИУЧИ — ПОЛЯНИ

Первое теоретическое обоснование соотношения Бренстеда было дано Беллом, Хориучи и Поляни на основании теории абсолютных скоростей реакций [3, с. 245; 4, с. 211]. Ход их рассуждений можно пояснить с помощью диаграммы, представленной на рис. 4.1. На ней изображены графики изменения энергии E реакций ряда структурноподобных кислот $A_{(n)}H$ с основанием B^-. Термы E_{in} описывают изменения энергии реагентов $A_{(n)}H + B^-$, а терм E_f — изменение энергии продуктов $A^-_{(n)} + HB$. Предполагается, что введение заместителя в $A_{(n)}H$ не отражается на расстоянии переноса протона ($x_f^{(0)} - x_i^{(0)}$), а приводит лишь к смещению терма E_{in} по вертикали. При растяжении связи $A_{(n)}$—H энергия системы начинает возрастать от минимального значения $E_{in}^{(0)}$ до E_{in}^*. В точке пересечения термов, где $E_{in}^* = E_f^*$, происходит перенос протона от $A_{(n)}^-$ к B^- и система переходит с уровня E_{in} на уровень E_f. Далее, двигаясь по терму E_f, система достигает равновесного состояния $E_f^{(0)}$. Переход от кислоты $A_{(2)}H$ к $A_{(3)}H$ приводит к изменению теплового эффекта реакции $\Delta E_{32}^{(0)} = E_{i3}^{(0)} - E_{i2}^{(0)}$ и энергии активации $\Delta E_{32}^{\neq}$. Если переход от $A_{(2)}H$ к $A_{(3)}H$ не сопровождается изменением угловых коэффициентов касательных к термам E_{in} и E_f в точке их пересечения, то $\Delta E_{32}^{\neq}$ и $\Delta E_{32}^{(0)}$ оказываются связанными соотношением

$$\Delta E_{32}^{\neq} = \frac{\gamma}{\gamma + \varphi} \Delta E_{32}^{(0)},$$

где γ и φ — угловые коэффициенты касательных к термам E_{in} и E_f соответственно.

Это соотношение представляет собой одну из форм записи бренстедовской зависимости, при которой

$$\alpha = \gamma/(\gamma + \varphi).$$

В рамках этой интерпретации Леффлер показал [11], что коэффициент α можно рассматривать как меру структурного и энергетического подобия активированного комплекса продуктам реакции. Постоянство γ и φ сохраняется лишь в ограниченном ряду $A_{(n)}H$. Изменение структуры $A_{(n)}H$ в более широком интервале должно отразиться на форме, положении и угловых коэффициентах кривых E_{in} и E_f. Кроме того, следует иметь в виду, что согласно основным положениям квантовой механики в точке пересечения термов E_{in} и E_f их кривизна будет отличаться от представленной на рис. 4.1 вследствие резонанса ис-

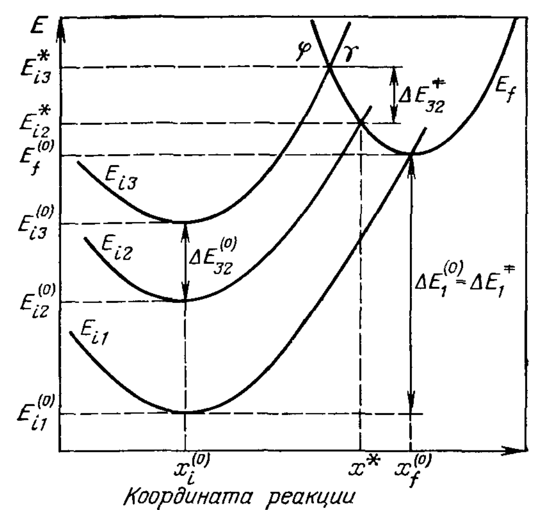


Рис. 4.1. Диаграмма энергетических уровней начальных E_{in} и конечного E_f состояний реакции переноса протона

ходного и конечного состояний. Эти соображения свидетельствуют о том, что коэффициент α соотношения Бренстеда должен быть постоянным только в ограниченной области изменений pK_a кислот $A_{(n)}H$.

Смещение уровня $E_{i(n)}$ в сторону эндотермических процессов может привести к тому, что он пересечет уровень E_f в точке $E_f^{(0)}$ (см. рис. 4.1.). В этом случае энергия активации $\Delta E_1^{\neq}$ реакции будет соответствовать теплоте реакции $\Delta E_1^{(0)}$. Такая реакция называется безбарьерной, для нее $\alpha=1$. Энергия активации обратной реакции равна нулю. Реакция должна протекать самопроизвольно и с большой скоростью. Эта реакция называется безактивационной, для нее $\alpha=0$.

4.2.2. УРАВНЕНИЕ МАРКУСА

Иной подход к обоснованию зависимости между константами скорости и равновесия реакций был предложен Маркусом [12]. Первоначально он касался только реакций электронного обмена, например $Fe^{3+}+Fe^{2+}=Fe^{2+}+Fe^{3+}$ и т. п. В них перенос электрона осуществляется туннельно [12]. Согласно принципу Франка — Кондона туннельный перенос электрона может произойти тогда, когда энергетические уровни исходного и конечного состояний одинаковы. Это достигается в результате взаимодействия реагентов с растворителем. В качестве модели растворителя рассматривается система флуктуирующих диполей. В соответствии с этим подходом энергию взаимодействия иона с растворителем можно представить как функцию координат флуктуирующих диполей: для исходного состояния

$$E_i = E_i^{(0)} + 1/2 \sum_m \frac{h}{2\pi}\,\omega_m\,(q_m^i - q_0^i)^2 \qquad (3)$$

и для конечного состояния

$$E_f = E_f^{(0)} + 1/2 \sum_m \frac{h}{2\pi}\,\omega_m\,(q_m^f - q_0^f)^2, \qquad (4)$$

где $E_i^{(0)}$ и $E_f^{(0)}$ — минимальные значения энергии системы ион — растворитель в исходном и конечном состоянии соответственно; h — постоянная Планка; ω_m — собственная круговая частота колебаний гармонического осциллятора, описывающего флуктуацию диполей растворителя; $q^i{}_m$ и $q^f{}_m$ — безразмерные нормальные координаты диполей растворителя в исходном и конечном состоянии соответственно; $q^i{}_0$ и $q^f{}_0$ — равновесные значения координаты диполя растворителя в исходном и в конечном состоянии.

Скорость движения диполей растворителя по сравнению со скоростью переноса электрона мала, поэтому в соответствии с принципом Франка — Кондона перенос электрона должен происходить при неизменных координатах диполей растворителя. Туннельный перенос электрона может произойти только тогда, когда $E_i^*=E_f^*$ и $q^i{}_m=q^f{}_m$. При этих условиях решение системы уравнений (3) и (4) приводит к уравнению Маркуса в виде

$$\Delta E^{\neq} = (E_S + \Delta Q^{(0)})^2/(4E_S), \qquad (5)$$

где $E_S = 1/2 \sum_m (h/2\pi)\,\omega_m\,(q_0^f - q_0^i)^2$

энергия реорганизации растворителя; $\Delta Q^{(0)}=E_f^{(0)}-E_i^{(0)}$ — тепловой эффект реакции.

Энергия E_S — работа, которую надо совершить, чтобы перевести диполи растворителя из равновесного исходного состояния в равновесное конечное.

Рассчитанные с помощью уравнения (5) константы скорости реакций переноса протона оказались близки к экспериментально измеренным [13]. Этот успех побудил Маркуса применить уравнение (5) для расчета зависимости между константами скорости и равновесия реакций переноса протона, атома водорода и других тяжелых частиц. Такое расширение границ применимости этого уравнения носит формальный характер и по существу некорректно. Пренебрегая этим, Маркус и Коэн [14] сопоставили на основе уравнения (5) экспериментально измеренные константы скорости и равновесия большого числа реакций и пришли к выводу, что оно применимо для описания реакций переноса протона и других тяжелых частиц.

Позднее в рамках теории абсолютных скоростей реакций были даны обоснования применимости уравнения (5) для описания реакций переноса протона [15—17]. Одно из них фактически повторяет интерпретацию Белла — Хориучи — Поляни с тем отличием, что термы исходного и конечного состояния рассматриваются не как прямые, а как параболы одинаковой кривизны:

$$E_i = a\,(x - x_i^{(0)})^2 \qquad (6)$$

$$E_f = a\,(x - x_f^{(0)})^2 + \Delta Q^{(0)}, \qquad (7)$$

где a — коэффициент кривизны; x — координата реакции, $x_i^{(0)}$ и $x_f^{(0)}$ — положения минимумов исходного и конечного состояния на координате реакции соответственно.

Предполагается, что за время реакции положения аниона $A^-_{(n)}$ и основания B^- не изменяются. При этом условии решение

системы уравнений (6) и (7) приводит к уравнению Маркуса в виде

$$\Delta E^{\neq} = \left(4\Delta E_0^{\neq} + \Delta Q^{(0)}\right)^2 / \left(16\Delta E_0^{\neq}\right), \quad (8)$$

где $\Delta E^{\neq}$ — энергия активации реакции; $\Delta E_0^{\neq}$ — внутренний активационный барьер, равный $\Delta E^{\neq}$ при $\Delta Q^{(0)}=0$.

Уравнение (8) имеет смысл лишь при $|\Delta Q^{(0)}| \leqslant 4\Delta E_0^{\neq}$. Для реакции

$$A_{(n)}H + B^- = A^-_{(n)} + HB$$

$$\Delta E_0^{\neq} = 1/2\left(\Delta E_1^{\neq} + \Delta E_2^{\neq}\right), \quad (9)$$

где $\Delta E_1^{\neq}$ и $\Delta E_2^{\neq}$ — энергия активации гомосопряженных реакций $A_{(n)}H + A^-_{(n)} = A^-_{(n)} + HA_{(n)}$ и $B^- + HB = BH + B^-$ соответственно.

Согласно уравнению (8) бренстедовский коэффициент α равен

$$\alpha = \partial\Delta E^{\neq} / (\partial\Delta Q^{(0)}) = 1/2 + \Delta Q^{(0)} / \left(8\Delta E_0^{\neq}\right). \quad (10)$$

Теория Маркуса предсказывает непрерывное изменение α при варьировании $\Delta Q^{(0)}$. В соответствии с уравнением (10) кривизна графика Бренстеда равна

$$\partial\alpha / (\partial\Delta Q^{(0)}) = 1 / \left(8\Delta E_0^{\neq}\right), \quad (11)$$

т. е. является функцией внутреннего активационного барьера $\Delta E_0^{\neq}$. Интегрируя уравнение (11), можно определить интервал изменений константы равновесия реакции $\Delta \lg K_a$, отвечающий переходу α от нуля до единицы. Согласно расчетам Кресги [15] ширина интервала $\Delta \lg K_a$ сильно зависит от $\Delta E_0^{\neq}$. Так, при $\Delta E_0^{\neq}=4{,}12$ кДж/моль коэффициент α возрастает от 0 до 1 с увеличением $\lg K_a$ на 5 ед., при $\Delta E_0^{\neq}=41{,}2$ кДж/моль — на 55 ед., а при $\Delta E_0^{\neq}=82{,}4$ кДж/моль — уже на 110 ед. pK_a. В последнем случае экспериментальное наблюдение кривизны бренстедовской зависимости затруднено, поскольку повышение α на 0,1 связано с изменением константы скорости реакции на 6—8 порядков.

В рамках маркусовской трактовки процесс изменения молекулярной структуры и распределения электронной плотности, происходящий в $A_{(n)}$, в ходе реакции ионизации $HA_{(n)}$ рассматривается как классический. Он сказывается на величине $\Delta E_0^{\neq}$ и, таким образом, на α.

4.2.3. МНОГОМЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

В большинстве жидкофазных реакций переноса протона основной процесс сопровождается изменением сольватной оболочки реагентов, перераспределением зарядов, перестройкой внутримолекулярной структуры реагентов и другими процессами.

Трактовка механизма элементарного акта реакции переноса протона с учетом этих процессов разрабатывается на основе метода диаграмм многомерных поверхностей потенциальной энергии [16—18]. Он предполагает, что поверхность потенциальной энергии реакции формируется при движении реакционного комплекса одновременно по двум ортогональным направлениям (координатам)*. Одна (например, x) относится к процессу переноса протона от кислоты АН к основанию B^-, а другая (например, y) — к процессу перестройки внутримолекулярной структуры фрагмента А при переходе от АН к A^-. С достаточно хорошим приближением поверхность потенциальной энергии такой реакции вблизи седловой точки может быть описана уравнением гиперболического параболоида:

$$E_{(x,y)} = ax^2 + by^2 + cx + dy + exy + f,$$

где $E_{(x,y)}$ — потенциальная энергия реакции; a, b, c, d, e и f — коэффициенты.

Далее предполагается, что движение реакционного комплекса по обеим координатам может быть описано соответствующими уравнениями Маркуса. При движении по координате x параметрами уравнения Маркуса являются: теплота реакции $\Delta Q^{(0)} = E_{(x_f, y_f)} - E_{(x_i, y_i)}$ (x_i, y_i и x_f, y_f — координаты исходного и конечного состояния реакционного комплекса соответственно), энергия активации $\Delta E^{\neq} = E_{(x^{\neq}, y^{\neq})} - E_{(x_i, y_i)}$ ($x^{\neq}$, $y^{\neq}$ — координаты активированного комплекса) и $\Delta E_0^{\neq}$ — внутренний активационный барьер. При движении реакционного комплекса по координате y этими параметрами являются: теплота реакции $\Delta W^{(0)} = E_{(x_h, y_h)} - E_{(x_p, y_p)}$ (x_p, y_p и x_h, y_h — координаты исходного и конечного состояния реакционного комплекса), энергия активации $\Delta W^{\neq} = E_{(x^{\neq}, y^{\neq})} - E_{(x_p, y_p)}$ и $\Delta W_0^{\neq}$ — внутренний активационный барьер. Величина $E_{(x^{\neq}, y^{\neq})}$ зависит от положения активированного комплекса как на координате x, так и y. Поэтому энергия активации $\Delta E^{\neq}$ оказывается зависимой от энергетических составляющих движения реакционного комплекса по обоим направлениям реакции:

$$\Delta E^{\neq} = \Delta E_0^{\neq} + \frac{1}{2}\Delta Q^{(0)} + \frac{(\Delta Q^{(0)})^2}{16\Delta E_0^{\neq}} - \frac{(\Delta W^{(0)})^2}{16\Delta W_0^{\neq}}, \quad (12)$$

а коэффициент α выражается уравнением

$$\alpha = \frac{\partial\Delta E^{\neq}}{\partial\Delta Q^{(0)}} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta Q^{(0)}}{8\Delta E_0^{\neq}} - \frac{\Delta W^{(0)}}{8\Delta W_0^{\neq}} \frac{\partial(\Delta W^{(0)})}{\partial(\Delta Q^{(0)})}. \quad (13)$$

* Строго говоря, такая трактовка механизма элементарного акта реакции выходит за рамки теории абсолютных скоростей реакций, согласно которой реакционный комплекс при движении от реагентов к продуктам имеет барьер только по одной координате, по всем остальным координатам его энергия всегда должна быть минимальной.

Значения $\Delta E_0^{\neq}$ и $\Delta W_0^{\neq}$ связаны соотношением

$$\Delta E_0^{\neq} + \Delta W_0^{\neq} = 1/2 \left[E_{(x_p, y_p)} + E_{(x_h, y_h)} - E_{(x_i, y_i)} - E_{(x_f, y_f)}\right].$$

Анализ выражений (12) и (13) показывает, что если тепловой эффект ортогонального процесса ($\Delta W^{(0)}$) невелик, то наблюдаемая энергия активации и коэффициент α практически целиком зависят от $\Delta Q^{(0)}$ и $\Delta E_0^{\neq}$. Однако для реакций, в которых перенос протона сопровождается значительной перестройкой структуры реагентов, вклад ортогонального процесса в величины $\Delta E^{\neq}$ и α может стать определяющим.

4.2.4. ТЕОРИЯ ДОГОНАДЗЕ — КУЗНЕЦОВА (ДК)

Вопрос об интерпретации соотношения Бренстеда находится в центре внимания теории, разработанной Догонадзе и Кузнецовым [7] (ДК). Рассмотрим основные положения и выводы этой модели элементарного акта реакции.

Согласно представлениям теории ДК переход реакционной системы из исходного состояния в конечное происходит при ее движении одновременно по квантовым и классическим степеням свободы, отнесение к которым зависит от частот соответствующих колебаний. Частота колебания ω реакционной системы по данной степени свободы рассматривается как квантовая, если она удовлетворяет условию $\omega > 4kT/\hbar$ (k — постоянная Больцмана; $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π). При выполнении противоположного неравенства $\omega < 4kT/\hbar$ степень свободы движения системы, характеризуемая этой частотой, рассматривается как классическая.

По этим критериям движение электронов, протона и некоторые колебания молекул реагентов и растворителя относят к квантовым степеням свободы, а ряд колебаний молекул растворителя и реагентов — к классическим. Движения по квантовым степеням свободы определяют значение предэкспоненциального множителя, а движения по классическим степеням свободы — энергию активации реакции. Переходы электронов рассматриваются как быстрые по отношению к движению протона, а последнее как быстрое по сравнению с колебаниями молекул растворителя и фрагментов молекул реагентов. В применении к реакциям переноса протона теория ДК трактует акт переноса протона как туннельный процесс. Согласно принципу Франка — Кондона туннельный перенос может произойти только тогда, когда уровни энергии классических степеней свободы системы в исходном и в конечном состоянии одинаковы. Это достигается за счет взаимодействия растворителя с реагентами. Взаимодействие растворителя с реагентами является движущей силой реакции и определяет ее энергию активации.

Выражение для вероятности перехода (константы скорости) реакционной системы из исходного состояния в конечное довольно громоздко [7, с. 106]. Его анализ показывает, что в зависимости от теплоты реакции $\Delta Q^{(0)}$ и энергии реорганизации растворителя E_S* существуют три области значений энергии активации $\Delta E^{\neq}$, отвечающие нормальному, безбарьерному и безактивационному переносам протона. При нормальном переносе протона выражения для $\Delta E^{\neq}$ и α имеют вид

$$\Delta E^{\neq} = (E_S + \Delta Q^{(0)})^2/(4E_S) \tag{14}$$

и

$$\alpha = 1/2 + \Delta Q^{(0)}/(2E_S). \tag{15}$$

Соотношения (14) и (15) близки к аналогичным выражениям, полученным Маркусом (см. разд. 4.22). Если переход реакционной системы из исходного состояния в конечное связан не только с реорганизацией растворителя, но и с изменением внутримолекулярной структуры реагентов, то выражение для $\Delta E^{\neq}$ имеет несколько иной вид:

$$\Delta E^{\neq} = \frac{(E_S + E_r + \Delta Q^{(0)})^2}{4(E_S + E_r)}, \tag{16}$$

где $E_r = 1/2 \sum_l \hbar\omega_l (q_0^i - q_0^f)^2$ —

энергия реорганизации (перестройки) структуры реагентов (ω_l — частота колебаний соответствующей связи в реагенте; q_0^i и q_0^f — равновесные длины связей в исходном и конечном состоянии).

По физическому смыслу E_r — это работа, которую надо совершить, чтобы изменить межатомные расстояния и углы между связями в реагентах от исходного равновесного состояния к конечному равновесному состоянию. Уравнение (16) применимо в случае, если частоты колебаний ω_l в реагентах являются классическими ($\hbar\omega_l \ll kT$) и практически не изменяются при переходе из исходного состояния в конечное. Если в результате реакции в реагентах происходит перераспределение электронной плотности ($\omega_l \gg kT/h$), а их внутримолекулярная структура практически не изменяется ($q_0^i = q_0^f$), то этот процесс сказывается только на величине предэкспоненты, но не влияет на энергию активации [7, с. 136]. Это означает, что $E_r = 0$.

Анализ уравнения (16) показывает, что в общем случае зависимость α от $\Delta Q^{(0)}$ нелинейна. Кривизна последней зависит от суммы энергии реорганизации растворителя и перестройки внутримолекулярной структуры реагентов:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \Delta Q^{(0)}} = \frac{1}{2(E_S + E_r)}. \tag{17}$$

Перенос протона становится безбарьерным, когда $E_r + E_S = \Delta Q^{(0)}$. В этом случае $\Delta E^{\neq} = \Delta Q^{(0)}$, а коэффициент $\alpha = 1$. Из условия $\Delta E^{\neq} = \Delta Q^{(0)}$ следует, что при безбарьерном переносе протона энергия активации определяется суммой энергий реорга-

*Физический смысл E_S тот же, что и в теории Маркуса.

низации растворителя и перестройки структуры реагентов. При безбарьерном переносе протона исчезает барьер только по координатам растворителя и реагентов, тогда как по координате протона барьер остается. Поэтому реакционная система может находиться в двух различных состояниях с одинаковой энергией.

При безактивационном переносе протона $E_r + E_S = -\Delta Q^{(0)}$, тогда соответственно $\Delta E^{+} = 0$ и $\alpha = 0$. В этом случае константа скорости реакции определяется предэкспоненциальным множителем, значение которого зависит от частот колебаний молекул растворителя.

4.2.5. МОДЕЛЬ БЕНДЕРСКОГО — ОВЧИННИКОВА (БО)

Эта модель элементарного акта реакции разработана Бендерским и Овчинниковым (БО) для объяснения закономерностей изменения коэффициента переноса уравнения Тафеля в реакции электрохимического выделения водорода (ЭВВ) из кислых водных растворов [9, 10]. Ее можно рассматривать как вариант теории ДК.

В соответствии с моделью БО механизм элементарного акта реакции ЭВВ заключается в переносе электрона с поверхности электрода (М) на ион H_3O^+ и образовании радикала $H_3O\cdot$, который самопроизвольно распадается на атомный водород и молекулу воды:

$$H_3O^+ + e_M^- \longrightarrow H_3\dot{O} \longrightarrow H_2\dot{O} + H \qquad (18)$$

Образующийся атом водорода либо адсорбируется на поверхности М, либо взаимодействует с другим атомом водорода, образуя молекулу H_2. В модели БО предполагается, что кинетика реакции ЭВВ определяется скоростью стадии (18).

Уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ устанавливает линейную зависимость между потенциалом перенапряжения η и током i электрохимической реакции. Коэффициент b называют коэффициентом переноса. Фрумкин [19] показал, что уравнение Тафеля является электрохимическим аналогом соотношения Бренстеда. Соответственно коэффициент переноса аналогичен коэффициенту α. Установление закономерностей изменения коэффициента переноса в реакции ЭВВ явилось предметом многочисленных исследований, и в настоящее время они хорошо известны (см., например, [8, 9]). В зависимости от условий проведения реакции коэффициент переноса может быть равен единице, положительной правильной дроби или нулю. Его значение сохраняется постоянным даже при значительном (до 90 кДж/моль) изменении свободной энергии реакции ЭВВ. Модель БО успешно объясняет эти и некоторые другие закономерности изменения коэффициента переноса в реакции ЭВВ. Именно это обстоятельство заставило нас обратить на нее внимание, поскольку, как будет показано в настоящем обзоре, указанные закономерности характерны и для коэффициента α.

В основе модели БО лежит предположение о том, что перенос электрона с поверхности электрода на ион H_3O^+ происходит туннельно. В соответствии с принципом Франка — Кондона это может произойти только в случае, если энергия электрона на электроде М и в радикале $H_3O\cdot$ одинакова. Различие в энергии снимается как в результате взаимодействия реагентов со средой (реорганизация растворителя), так и вследствие внутримолекулярных колебаний отрываемого атома водорода. Далее предполагается, что движение отрываемого атома водорода в исходном состоянии носит квантовый характер, а в конечном, в радикале $H_3O\cdot$, оно становится классическим. Именно трактовка движения отрываемого атома водорода отличает модели ДК и БО. Реорганизация растворителя в обеих моделях рассматривается одинаково.

Вследствие указанной особенности движения отрываемого атома водорода выражение для энергии активации $\Delta E^{\neq}$ реакции ЭВВ имеет вид

$$\Delta E^{\neq} = \frac{(E_p + E_S + \Delta Q^{(0)})^2}{4E_S + F^2\delta^2/(kT)},$$

где E_p — энергия реорганизации отрываемого атома водорода (работа, которую надо совершить, чтобы перевести атом водорода из равновесного исходного состояния в конечное); E_S — энергия реорганизации растворителя; $\Delta Q^{(0)}$ — теплота реакции; F — характеристика (угловой коэффициент) терма, описывающего распад радикала $H_3O\cdot$; δ — амплитуда нулевых колебаний отрываемого атома водорода в исходном состоянии; k — константа Больцмана.

Если $E_S = E_p + \Delta Q^{(0)}$, а $F = 0$, то коэффициент переноса равен единице, т. е. перенос атома водорода осуществляется безбарьерно. В этом случае различие в уровнях энергии электрона на электроде М и в радикале $H_3O\cdot$ исчезает только в результате взаимодействия реагентов с растворителем. Коэффициент переноса равен положительной правильной дроби, когда различие в энергии электрона в исходном и конечном состоянии ликвидируется как вследствие реорганизации растворителя, так и внутримолекулярных колебаний атома водорода в ионе H_3O^+:

$$b = \frac{\partial \Delta E^{\neq}}{\partial \Delta Q^{(0)}} = \frac{2(E_S + E_p + \Delta Q^{(0)})}{4E_S + F^2\delta^2/(kT)}.$$

Большим достоинством модели БО является то, что с ее помощью можно объяснить постоянство коэффициента переноса, равного положительной правильной дроби, при значительном изменении $\Delta Q^{(0)}$. Оказалось, что коэффициент переноса может оставаться постоянным при значительном изменении $\Delta Q^{(0)}$, если $(F^2\delta^2 + 4E_S kT) > kT$. Расчет показал, что это условие выполняется практически для всех реакций ЭВВ [9].

Применение этой модели элементарного акта к реакции ионизации CH-кислот под действием оснований требует пересмотра общепринятого взгляда на ее механизм. В настоящее время он трактуется как протофильная атака отрицательно заряженного основания B^- на протон кислоты AH [2—5]. Однако эта трактовка не является единственной. Существует еще один взгляд на механизм этой реакции. Он сформулирован на основании представлений о механизме реакции металлирования CH-кислот щелочными металлами [20, 21]. Механизм последней реакции по существу тождествен механизму реакции ЭВВ. При металлировании электрон с верхней занятой орбитали щелочного металла переходит на низшую вакантную орбиталь молекулы CH-кислоты. В этом процессе важную роль играет растворитель. Принимая электрон, молекула CH-кислоты переходит в анион-радикал, который может самопроизвольно распадаться на атомный водород и карбанион:

$$RH + M \xrightarrow{S} RH^{\dot{-}} + M^+_{\text{сольв}} \xrightarrow{S} R^- + \dot{H} + M^+_{\text{сольв}} \xrightarrow{S} R^-M^+ + 1/2H_2,$$

где S — растворитель; M — щелочной металл.

По аналогии с механизмом этой реакции был предложен механизм реакции ионизации CH-кислот под действием отрицательно заряженных оснований [20; 21, с. 4]. В основе механизма лежит предположение о том, что электрон с основания B^- переносится на молекулу CH-кислоты. В результате основание превращается в радикал, а молекула CH-кислоты — в анион-радикал. Последний самопроизвольно распадается на карбанион и атом водорода, который тут же вступает в реакцию с находящимся поблизости радикалом основания. В такой трактовке общая схема реакции переноса протона имеет вид

$$RH + B^- \longrightarrow RH^{\dot{-}} + \dot{H} \longrightarrow R^- + \dot{H} + \dot{B} \longrightarrow R^- + HB$$

(катион основания опущен)

В центре внимания обзора находится вопрос о влиянии процесса перестройки внутримолекулярной структуры реагентов на коэффициент α соотношения Бренстеда при ионизации CH-кислот. Модель БО разработана только применительно к реакции ЭВВ, поэтому этот вопрос в ней пока не рассмотрен. Однако, учитывая то, что за исключением трактовки характера движения переносимого атома водорода основные положения моделей ДК и БО совпадают, можно ожидать: выводы о влиянии процесса внутримолекулярной перестройки реагентов на коэффициент α, разработанные в рамках первой модели, сохраняют свое значение и для второй.

4.3. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ РЕАГЕНТОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ α

4.3.1. О ТРЕХСТАДИЙНОМ МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

С появлением релаксационных методов измерения скорости быстрых реакций были обнаружены процессы, для которых коэффициент α оказался равным нулю или единице [22]. Такие бренстедовские зависимости, относящиеся непосредственно к реакции переноса протона, не поддаются объяснению на основе представлений теории абсолютных скоростей реакций. Так, из рис. 4.1 видно, что при безбарьерном переносе протона, когда $\alpha=1$, реакционный комплекс должен из конечного состояния самопроизвольно и с большой скоростью переходить в исходное, т. е. продукты такой реакции существовать не могут.

Эйген [22] для объяснения бренстедовских зависимостей с коэффициентом α, равным нулю или единице, предположил, что они относятся к реакциям, протекающим по следующей схеме:

$$AH + B^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (AH, B^-) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} (A^-, HB) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A^- + HB. \qquad (19)$$

Константа равновесия K_p этой реакции выражается уравнением

$$K_p = K_1 K_2 K_3,$$

где $K_1=k_1/k_{-1}$, $K_2=k_2/k_{-2}$ и $K_3=k_3/k_{-3}$. Константы k_1 и k_{-1} характеризуют скорости образования и распада первичного «контактного» комплекса (AH, B^-), константы k_3 и k_{-3} определяют скорости распада и образования вторичного «контактного» комплекса (A^-, HB), а скорости переноса протона внутри этих комплексов определяются константами k_2 и k_{-2}.

В принципе любая стадия реакции (19) может оказаться лимитирующей. Если k_2 и k_{-2} превышают константы скорости всех других стадий реакции, то возможны два случая. Когда $k_2 > k_{-2}$, то наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}}$ равна k_1. При $k_2 < k_{-2}$ константа $k_{\text{набл}} = K_1 K_2 k_3$. Если перенос протона внутри контактных комплексов происходит медленно, т. е. $k_2 < k_{-1}$, а $k_{-2} < k_3$, то $k_{\text{набл}} = K_1 k_2$.

Константы скорости k_1 и k_{-3} определяются диффузией соответствующих пар реагентов AH, B^- и A^-, HB друг к другу. Значения этих констант могут быть оценены с достаточно хорошей точностью, если предположить, что форма частиц AH, B^-, A^- и HB близка к сферической. Тогда в среде с вязкостью η скорость диффузии k_D друг к другу частиц, близких по размеру, выражается [3, с. 152] уравнением

$$k_D = 8RT/(3000\eta). \qquad (20)$$

Причина независимости k_D от размеров частиц AH и B^- (A^-

и НВ) объясняется тем, что при образовании контактного комплекса медленная диффузия больших частиц компенсируется большей площадью их поперечного сечения.

Подстановка в уравнение (20) значения вязкости воды при 298 K дает $k_D \approx 10^{10}$ л/(моль·с). Вязкости спиртов, аммиака, циклогексиламина, диметилсульфоксида (ДМСО) и некоторых других растворителей, часто используемых для проведения реакций переноса протона, в $0{,}2 \div 3$ раза отличаются от вязкости воды. Поэтому для них значения k_D лежат в пределах $(0{,}5 \div 5) 10^{10}$ л/(моль·с). Учет размеров и формы частиц мало сказывается на значениях [3, с. 152].

В соответствии со схемой (19) для реакций, в которых $k_{набл} = k_1$, бренстедовская зависимость между $k_{набл}$ и $K_р$ имеет вид

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_1 + \alpha \lg K_2 + \alpha \lg K_3 + a. \qquad (21)$$

Согласно Эйгену [22] условием применимости соотношения Бренстеда к реакциям, описываемым схемой (19), является $K_1 = K_3 = 1$. При его выполнении уравнение (21) переходит в $\lg k_1 = \alpha \lg K_2 + a$. Поскольку k_1 определяется скоростью диффузии реагентов друг к другу, она оказывается постоянной и независимой от K_2. Поэтому коэффициент α в последнем уравнении равен нулю.

Для реакций, в которых $k_{набл} = K_1 K_2 k_3$, соотношение Бренстеда выражается уравнением

$$\lg K_1 + \lg K_2 + \lg k_3 = \alpha \lg K_1 + \alpha \lg K_2 + \alpha \lg K_3 + a.$$

При выполнении условия Эйгена ($K_1 = K_3 = 1$) оно переходит в уравнение

$$\lg K_2 + \lg k_3 = \alpha \lg K_2 + a. \qquad (22)$$

Константа k_3 определяется диффузией продуктов реакции друг от друга. При $K_3 = 1$ $k_3 = 1/k_{-3}$. Константа k_{-3} при проведении реакции в фиксированной каталитической системе постоянна и определяется только вязкостью растворителя и температурой [см. уравнение (20)]. Поэтому уравнение (22) переходит в $\lg K_2 = \alpha \lg K_2 + a'$, где $a' = a - \lg k_{-3}$. Из последнего соотношения следует, что $\alpha = 1$ и $a' = 0$.

Таким образом, для реакций, в которых $k_{набл}$ определяется скоростью диффузии реагентов или продуктов, коэффициент α равен нулю или единице. Такие реакции получили название диффузионно-контролируемых.

Для реакций, в которых $k_{набл} = K_1 k_2$, при выполнении условия Эйгена ($K_1 = K_3 = 1$) соотношение Бренстеда выражается уравнением

$$\lg k_2 = \alpha \lg K_2 + a.$$

Экспериментальным обоснованием изложенных выше взглядов на стадийный механизм реакции переноса протона послужили

результаты работ Эйгена и ряда других авторов по измерению кинетики реакции иона H_3O^+ с O⁻, N- и S^--основаниями в воде (см., например, [3, с. 153—157]). В этих реакциях значения pK_{BH^+} кислот, сопряженных указанным основаниям, изменяются в пределах 14 ед. pK_a, тогда как $k_{набл}$ практически сохраняется неизменной. Поскольку в этих реакциях $k_{набл}$ постоянна и не зависит от pK_{BH^+}, коэффициент α равен нулю. Эта реакция рассматривается как диффузионно-контролируемая на том основании, что для нее $k_{набл} \approx (1 \div 10) 10^{10}$ л/(моль·с), т. е. практически равна k_D ионов в воде. Однако эта точка зрения представляется спорной. Дело в том, что константы скорости ионизации OH-, NH⁺- и SH-кислот, сопряженных основаниям, использованным в работах Эйгена и других авторов, возрастают от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{7}$ л/(моль·с) с уменьшением pK_a и, несомненно, характеризуют сам процесс переноса протона. В силу принципа микрообратимости [23] прямую реакцию — взаимодействие иона H_3O^+ с основаниями — также следует рассматривать как процесс, лимитируемый переносом протона, а не диффузией реагентов друг к другу.

В то же время условие Эйгена ($K_1 = K_2 = 1$) не может выполняться при ионизации широкого круга кислот различного строения. К тому же при его выполнении теряют смысл (применительно к кинетике реакций) стадии образования первичного и вторичного контактных комплексов, так как они не приводят к изменению исходного соотношения концентраций реагентов. При классическом подходе к соотношению Бренстеда $k_{набл}$ и $K_р$ реакции переноса протона отождествляют с k_2 и K_2 [см. схему (19)] [3, с. 233; 24]. Последовательное развитие этого подхода связывает появление бренстедовских зависимостей с α, равным нулю или единице, с особенностями механизма элементарного акта переноса протона. Такая интерпретация соотношения Бренстеда получила свое обоснование в рамках теории ДК и модели БО.

При описании кинетики некоторых реакций, связанных с переносом протона, в частности реакций водородного обмена CH-кислот под действием оснований, часто используется сокращенный вариант схемы (19) [4, 24, 25]. В нем особое внимание уделяется стадии распада вторичного контактного комплекса и не рассматривается стадия образования первичного контактного комплекса. В соответствии с этим стадийная схема реакции водородного обмена имеет вид

$$AH + B^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (A^-, HB) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} A^- + HB \longrightarrow \text{Продукты}. \qquad (23)$$

Если исходить из этой схемы, константа равновесия $K_р$ этой реакции равна $K_р = K_1 K_2$ ($K_1 = k_1/k_{-1}$, $K_2 = k_2/k_{-2}$), а наблюдаемая константа скорости $k_{набл}$ составляет

$$k_{набл} = k_1 k_2/(k_{-1} + k_2).$$

В зависимости от соотношения величин k_{-1} и k_2 возможны два случая. При $k_{-1} \ll k_2$ $k_{набл}=k_1$, а при $k_{-1} \gg k_2$ $k_{набл}=K_1k_2$. В первом случае, когда лимитирующей является стадия k_1, реакция может иметь высокий кинетический изотопный эффект (КИЭ). Во втором, когда $k_{набл}=K_1k_2$, КИЭ должен быть близок к единице, поскольку стадия k_2 мало чувствительна к изотопному замещению, а КИЭ стадий k_1 и k_{-1} близки.

Бренстедовская зависимость между $k_{набл}$ и $K_р$ приводит к уравнениям

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_1 + \alpha \lg K_2 + a \quad (24)$$

для случая, когда $k_{набл}=k_1$, и

$$\lg K_1 + \lg k_2 = \alpha \lg K_1 + \alpha \lg K_2 + a, \quad (25)$$

если $k_{набл}=K_1k_2$. Применительно к рассматриваемому варианту схемы стадийного механизма реакции переноса протона условие Эйгена имеет вид $K_2=1$. При его соблюдении уравнение (24) устанавливает зависимость между константами скорости и равновесия стадии переноса протона:

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_1 + a,$$

а уравнение (25) приводит к зависимости

$$\lg K_1 + \lg k_2 = \alpha \lg K_1 + a.$$

В этом случае, так же как и ранее, предполагается, что k_2 постоянна и определяется скоростью диффузии продуктов реакции в раствор. Это приводит к тому, что последняя зависимость переходит в

$$\lg K_1 = \alpha \lg K_1 + (a - \lg k_2).$$

Коэффициент α этого соотношения равен единице, а $a=\lg k_2$.

Рассмотренная трактовка стадийного механизма реакций водородного обмена, помимо общих противоречий, характерных для всего подхода, имеет ряд частных, связанных с особенностями кинетики конкретных реакций. Критические замечания, касающиеся применения этой схемы стадийного механизма к конкретным реакциям, содержатся в разд. 4.3.2.

4.3.2. БЕЗБАРЬЕРНЫЙ ПЕРЕНОС ПРОТОНА

Как было показано в предыдущем разделе, реакции, для которых коэффициент α соотношения Бренстеда равен единице или нулю, в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций трактуются как диффузионно-контролируемые. По существу такой взгляд на стадийный механизм реакций переноса протона дополняет интерпретации Белла — Хориучи — Поляни и Маркуса, которые не могут объяснить бренстедовские зависимости с α, равным нулю или единице.

Возможность экспериментального наблюдения безбарьерного переноса протона следует из выводов теории ДК и модели БО [7, с. 100; 8, с. 118; 9]. Согласно этим моделям при безбарьерном переносе протона исчезает барьер лишь при движении реакционного комплекса по классическим степеням свободы (классическим координатам реакции), а при его движении по квантовым степеням свободы (квантовым координатам реакции) барьер остается. Это обстоятельство является причиной того, что реакционный комплекс оказывается в двух дискретных состояниях с двумя разными положениями переносимого протона (теория ДК) или электрона (модель БО). Продолжительность жизни комплекса в конечном состоянии может быть достаточно большой, она определяется вероятностью туннелирования переносимой частицы в исходное состояние. Реакционный комплекс из конечного состояния имеет возможность не только туннелировать в исходное, но и участвовать в какой-либо иной реакции. Если последняя происходит безактивационно и приводит к образованию устойчивых продуктов, то становится возможным экспериментальное наблюдение безбарьерного переноса протона.

Первые наиболее убедительные доказательства безбарьерного переноса протона были получены Стрейтвизером с сотр. [26]. В циклогексиламине они определили равновесные кислотности СН-связей бензола и фторбензола в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях кольца. Полученные значения pK_a были сопоставлены с константами скорости изотопного обмена водорода дейтеро-(тритий) замещенных этих соединений с циклогексиламидом лития (цезия). Коэффициент α бренстедовской зависимости для этой реакции в пределах ошибок измерений равен единице (табл. 4.1, реакция 1). Высокие значения кинетического изотопного эффекта k^D/k^T (2,0—3,0) реакции водородного обмена бензола и фторбензола в этой каталитической системе позволяют утверждать, что ее скорость определяется стадией переноса протона, т. е. $k_{набл}=k_1$ [см. схему (23)]. В силу принципа микрообратимости обратная реакция (стадия k_{-1}) также должна быть связана с процессом переноса протона. В пользу этого говорит сравнительно низкое значение ее константы скорости [10^{-2} л/ /(моль·с)]*.

Безбарьерный перенос протона установлен в ряде других реакций, приведенных в табл. 4.1. Значения бренстедовского коэффициента α для реакций водородного обмена и металлирования СН-связей бензола и его замещенных в каталитических системах амид калия — жидкий аммиак, KCH_2SOCH_3—ДМСО и бутиллитий — тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) — гексан (см. табл. 4.1, реакции 2—4) близки к единице [28]. В этих реакциях лимитирующей является стадия ионизации СН-кислот, так как значения k^D/k^T довольно высоки. Обратная реакция также связана с процессом переноса протона, поскольку значения $k_{набл}/K_р$ значительно меньше k_D ионов в ДМСО, аммиаке и гексане.

---

* $k_{-1}=k_{набл}/K_р$ ($\lg K_р = pK_{BH^+} - pK_{CH}$, $pK_{BH^+}=40,3$ [27], $pK_{CH}=43,0$ [26], $k_{набл}=2 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с) [26].

Таблица 4.1. Кинетические характеристики реакций, для которых коэффициент α равен единице

№ пп.	Реакция	k^D/k^T	$k_{набл}/K_p$, л/(моль·с)	Литература
1	$ArH + C_6H_{11}NHLi \xrightarrow{C_6H_{11}NH_2} Ar^-Li^+ + C_6H_{11}NH_2$	2,0—3,0	10^{-2}	[26, 27]
2	$ArH + KNH_2 \xrightarrow{NH_3} Ar^-K^+ + NH_3$	2,0—2,5	10^5	[28]
3	$ArH + C_4H_9Li \xrightarrow{C_6H_{14}—ТМЭД} Ar^-Li^+ + C_4H_{10}$	2,0*	10^{-8}	[28]
4	$ArH + KCH_2SOCH_3 \xrightarrow{(CH_3)_2SO} Ar^-K^+ + (CH_3)_2SO$	3,0	1	[28]
5	$ArH + (CH_3)_3COK \xrightarrow{(CH_3)_2SO} Ar^-K^+ + (CH_3)_3COH$	1,1—1,2	10	[28]
6	$RCH(CN)_2 + HCO_2^- \xrightarrow{H_2O} RC^-(CN)_2 + HCO_2H$	1,47*	10^8	[25]
7	$RC_6H_4CH_2CH(CN)_2 + ClCH_2CH_2CO_2^- \xrightarrow{H_2O}$ $\rightarrow RC_6H_4CH_2\bar{C}(CN)_2 + ClCH_2CH_2CO_2H$	—	$6 \cdot 10^7$	[29]
8	$1\text{-}H\text{-}4\text{-}RC_7F_{10}^{**} + CH_3ONa \xrightarrow{CH_3OH} [4\text{-}RC_7F_{10}]^-Na^+ + CH_3OH$	1,1	$10^5—10^6$	[30]
9	$RCB_{10}H_{10}CH^{***} + C_2H_5ONa \xrightarrow{C_2H_5OH} RCB_{10}H_{10}C^-Na^+ + C_2H_5OH$	1,0	$(3 \div 5) 10^4$	[31]
10	$RCB_{10}H_{10}CH + NH_3 \xrightarrow{NH_3} RCB_{10}H_{10}C^-NH_4^+$	1,0	—	[31]
11	$(C_2H_5SO_2)_2CHCH_3 + RCO_2^- \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5SO_2)_2\bar{C}CH_3 + RCO_2H$	—	$(5 \div 10) 10^7$	[32]

* k^H/k^D. ** 1-H-4-R-Перфтор[2.2.1]гептан. *** Замещенные карбораны.

Значения бренстедовского коэффициента для реакций изотопного обмена водорода OH-связей бензола и его замещенных с ДМСО при катализе *трет*-бутилатом калия, малононитрила и его замещенных с водой при катализе солями органических кислот, а также бициклофторалканов и замещенных карборанов* со спиртами при катализе алкоголятами натрия (см. табл. 4.1, реакции 5—10) в пределах ошибок измерений равны единице. Величины КИЭ в этих реакциях близки к единице. В соответствии с представлениями о стадийном механизме реакций водородного обмена CH-кислот [схема (23)] имеются две взаимоисключающие причины низких значений КИЭ. Согласно одной низкие значения КИЭ обусловлены тем, что лимитирующей является стадия, нечувствительная к изотопному замещению водорода [схема (23), стадия k_2]. Согласно другой предполагается, что лимитирующей является стадия переноса протона (k_1), а низкие значения КИЭ связаны с особенностями ее механизма. Какая из этих двух причин приводит к низким значениям КИЭ в рассматриваемых реакциях?

Для решения этого вопроса проанализируем экспериментальные данные для реакций 5—10 (см. табл. 4.1) с позиций представлений о влиянии строения реагентов и свойств среды на величину k_2.

В работе [5] k_2 рассматривается как константа скорости диффузии молекулы HB (DB) от карбаниона. Поскольку диффузия молекулы HB (DB) не должна зависеть от строения и свойств карбанионов, k_2 при проведении реакции в фиксированной каталитической системе должна быть постоянной. Для реакций 5—10 это требование в пределах ошибок измерений выполняется. Однако абсолютные значения k_2 оказываются на 2—5 порядков ниже скорости диффузии ионов и молекул в воде, спиртах и ДМСО. Поэтому более разумно предположить, что скорости реакций 5—10 лимитирует стадия ионизации CH-кислоты. С этих позиций $k_{набл}/K_p = k_{-1}$, поэтому не удивительно, что они оказываются меньше, чем скорости диффузии ионов в воде, спирте и ДМСО.

Поддается объяснению и постоянство k_{-1} для реакции ионизации CH-кислот в фиксированной каталитической системе. Согласно теории ДК и модели БО величина k_{-1} в основном определяется эффективной (среднестатистической) частотой $\omega_{эфф}$ колебаний ядер молекул растворителя и реагентов. Поскольку молекул растворителя много, они вносят основной вклад в $\omega_{эфф}$. Поэтому при проведении реакции в фиксированной каталитической системе k_{-1} практически постоянна и мало чувствительна к строению реагентов.

* Карбораны — квазиароматические электронодефицитные системы. При ионизации CH-связей карборанов образуются карбанионы, в которых заряд сосредоточен на атоме углерода реакционного центра [31].

Весьма убедительный пример безбарьерного переноса протона (см. табл. 4.1, реакция 11) обнаружен Беллом с сотр. при щелочном бромировании 1,1-диэтилсульфонилэтана [32]. Авторы смогли непосредственно определить константы скорости k ионизации СН-кислоты под действием ряда анионов органических кислот. При сопоставлении измеренных значений k с pK_{BH^+} анионов получена бренстедовская зависимость с $\alpha=1$, на основании чего сделан вывод о безбарьерном переносе протона.

Характерной особенностью рассматриваемых СН-кислот (см. табл. 4.1) является то, что при их ионизации гибридизация орбиталей атома углерода реакционного центра не изменяется. В образующихся карбанионах отрицательный заряд стабилизирован за счет s-орбитального эффекта атома углерода реакционного центра, электростатического взаимодействия с другими атомами молекулы (включая и атомы заместителя) и взаимодействия с противоионом [4, 5, 25, 33]. В отношении СН-кислот, содержащих группы SO_2 и CN, такой вывод кажется сомнительным. Стабилизацию их карбанионов часто объясняют в терминах резонансного эффекта, в результате которого атом углерода реакционного центра изменяет свою гибридизацию. Однако сравнительно высокую устойчивость карбанионов этих СН-кислот можно объяснить электростатическим взаимодействием в структурах

$$>\bar{C}-\overset{\delta+}{S}(=O^{\delta-})_2- \qquad >\bar{C}-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N}$$

Для такой трактовки имеются достаточно веские основания. Методом ЯМР ^{13}C установлено, что при образовании карбаниона $C_6H_5SO_2CH_2^-$ химический сдвиг атома углерода реакционного центра смещается в сторону сильного поля на 9 м. д. [33]. Направление смещения однозначно показывает, что в данном случае образование карбаниона не сопровождается изменением гибридизации атома углерода реакционного центра [33]. В работе [34] на основании *ab initio* расчета структуры аниона $^-CH_2CN$ сделан вывод, что в нем анионный центр имеет пирамидальную структуру. С этим заключением согласуются данные рентгеноструктурного анализа молекулы $NH_4^+C(CN)_3^-$ [35]. Длины СС- и CN-связей в анионе этой соли и в молекулах ацето- и бутиронитрила практически одинаковы. Наиболее убедительные доказательства отсутствия резонансного взаимодействия в цианметилидных карбанионах получены при исследовании спектров ЯМР ^{13}C солей $K^+C(CN)_3^-$, $(CH_3)_4N^+C(CN)_3^-$ и кислоты $HC(CN)_3$ [36]. Оказалось, что в спектрах солей сигнал атома углерода анионного центра смещается на 8,9 и 15,2 м. д. соответственно в сторону сильного поля. Это указывает на то, что в карбанионе $^-C(CN)_3$ отрицательно заряженный атом углерода находится в sp^3-состоянии. Таким образом, есть все основания считать, что ионизация СН-кислот с группами CN и SO_2 не приводит к изменению гибридизации атома углерода реакционного центра.

Проведенный анализ показывает, что при ионизации СН-кислот, представленных в табл. 4.1, в их анионных фрагментах происходит только изменение распределения электронной плотности, тогда как структура углеродного остова сохраняется. Несомненно, что перераспределение электронной плотности происходит очень быстро (туннельный процесс). Поэтому согласно представлениям теории ДК такая перестройка реагентов отражается только на значении предэкспоненциального множителя, но не сказывается на энергии активации, т. е. в этих реакциях $E_r=0$. Отсутствие барьера по координате реагентов является причиной того, что в этих реакциях коэффициент $\alpha=1$.

4.3.3. НОРМАЛЬНЫЕ БРЕНСТЕДОВСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

Нормальными являются бренстедовские зависимости, коэффициент α которых равен положительной правильной дроби. Известно большое число таких реакций (табл. 4.2, обзоры [3, 4, 15, 25]).

Ионизация СН-кислот, приведенных в табл. 4.2, приводит к перераспределению электронной плотности и к изменению структур остовов их анионных фрагментов. Это обусловлено тем, что при ионизации у них изменяется гибридизация депротонируемого атома углерода. Из sp^3 он переходит в состояние с более выраженным s-характером гибридизованной орбитали, а возникающая на нем свободная электронная пара делокализуется за счет p,π-сопряжения с фенильным кольцом или за счет образования ароматической системы, или смещается на атом кислорода карбонильной группы. Этот процесс не только затрагивает атом углерода реакционного центра, но и приводит к изменению длин связей и валентных углов других атомов анионного фрагмента [3—5, 33]. Изменение коэффициента α при ионизации таких СН-кислот описывается уравнением (10), полученным в рамках интерпретации Маркуса, уравнением (13), предложенным на основе модели многомерных поверхностей потенциальной энергии, и уравнением (16), выведенным, исходя из положений теории ДК.

4.3.4. АНОМАЛЬНЫЕ БРЕНСТЕДОВСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

Согласно взглядам Белла — Хориучи — Поляни значения коэффициента α не могут быть меньше нуля или больше единицы. Однако в конце 60-х годов Бордвелл с сотр. и некоторые другие исследователи обнаружили реакции, для которых коэффициент α

Таблица 4.2. Нормальные бренстедовские зависимости ($0<\alpha<1$)

№ пп.	Реакция	α	Литература
1	9 (или 2)-R-$C_{13}H_9$* + $CH_3ONa \xrightarrow{CH_3OH}$ $\longrightarrow$ [9 (2)-R-$C_{13}H_8]^-Na^+ + CH_3OH$	0,37	[24]
2	$Ar_2CH_2 + CH_3ONa \xrightarrow{CH_3OH} [Ar_2CH]^-Na^+ + CH_3OH$	0,58	[24]
3	$Ar_2CH_2 + (CH_3)_2CHOLi \xrightarrow{(CH_3)_2SO}$ $\longrightarrow [Ar_2CH]^-Li^+ + (CH_3)_2CHOH$	0,52	[37]
4	$Ar_2CH_2 + CH_3SOCH_2Li \xrightarrow{(CH_3)_2SO} [Ar_2CH]^-Li^+ + (CH_3)_2SO$	0,42	[37]
5	$ArCH_3 + (CH_3)_2CHOLi \xrightarrow{(CH_3)_2SO}$ $\longrightarrow [ArCH_2]^-Li^+ + (CH_3)_2CHOH$	0,71	[38]
6	$ArCH_3 + CH_3SOCH_2Li \xrightarrow{(CH_3)_2SO} [ArCH_2]^-Li^+ + (CH_3)_2SO$	0,46	[38]
7	$ArCH_3 + C_6H_{11}NHLi \xrightarrow{C_6H_{11}NH_2} [ArCH_2]^-Li^+ + C_6H_{11}NH_2$	0,28	[24]
8	$CH_3C(O)CHR_2 + H_2O \xrightarrow{H_2O} [CH_3C(O)CR_2]^- + H_3O^+$	0,85	[3,39]
9	$CH_3C(O)CH(R)C(O)CH_2R + H_2O \xrightarrow{H_2O}$ $\longrightarrow H_3O^+ + [CH_3C(O)C(R)C(O)CH_2R]^-$	0,55	[3,39]
10	$RC_6H_4CH_2CH(COCH_3)_2 + CH_3CO_2^- \xrightarrow{H_2O}$ $\longrightarrow CH_3CO_2H + [RC_6H_4CH_2C(COCH_3)_2]^-$	0,58	[29]

* 9(2)-R-Флуорен.

оказался меньше нуля или превышал единицу [40]. Примеры таких реакций даны в табл. 4.3.

Для объяснения аномальных бренстедовских зависимостей Маркус [42] предположил, что в некоторых реакциях внутренний активационный барьер ($\Delta E_0^{\ddagger}$) непостоянен. В этом случае выражение для коэффициента α отличается от приведенного ранее [см. уравнение (10)]:

$$\alpha = \frac{\partial \Delta E_0^{\ddagger}}{\partial \Delta Q^{(0)}} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta Q^{(0)}}{4\Delta E_0^{\ddagger}}\right) + \left[1 - \left(\frac{\Delta Q^{(0)}}{4\Delta E_0^{\ddagger}}\right)^2\right] \frac{\partial \Delta E_0^{\ddagger}}{\partial \Delta Q^{(0)}}. \quad (26)$$

Из уравнения (26) следует, что в зависимости от знака и значения $\partial \Delta E_0^{\ddagger}/(\partial \Delta Q^{(0)})$ коэффициент α может быть меньше нуля или больше единицы. Согласно уравнению (9) внутренний активационный барьер $\Delta E_0^{\ddagger}$ реакции

$$R'R''CHNO_2 + HO^- = [R'R''CNO_2]^- + H_2O$$

равен полусумме $\Delta E_1^{\ddagger}$ и $\Delta E_2^{\ddagger}$ — энергий активации гомосопряженных реакций

$$R'R''CHNO_2 + [R'R''CNO_2]^- \rightleftharpoons [R'R''CNO_2]^- + R'R''CHNO_2$$

и

$$H_2O + HO^- \rightleftharpoons HO^- + H_2O \quad (27)$$

соответственно. Скорость реакции (27) весьма велика, поэтому значение $\Delta E_2^{\ddagger}$ близко к нулю. Отсюда $\Delta E_0^{\ddagger} \approx {}^1/_2 \Delta E_1^{\ddagger}$. Следовательно, аномальное значение коэффициента α объясняется непостоянством $\Delta E_1^{\ddagger}$, что связано с изменением структуры нитроалканов [4, с. 229].

Исходя из этой точки зрения, следует ожидать, что для реакций какого-нибудь одного нитроалкана с серией оснований, для которых $\Delta E_2^{\ddagger}$ постоянно, коэффициент α должен иметь нормальное значение. Действительно, при ионизации нитроэтана и 2-нитропропана под действием O- и N-оснований коэффициент α равен 0,6 [43].

Согласно интерпретации, разрабатываемой на основе многомерных поверхностей потенциальной энергии, появление аномальных значений коэффициента α обусловлено влиянием ортогонального процесса. В случае нитроалканов его отождествляют

Таблица 4.3. Аномальные бренстедовские зависимости [4, 15, 41]

Реакция	α
$R'R''CHAr + (CH_3)_3COLi \xrightarrow{(CH_3)_2SO} [R'R''CAr]^-Li^+ + (CH_3)_3COH$ $R' = H, CH_3$; $R'' = H, CH_3$, $Ar = n\text{-}C_6H_4C_6H_5$	−6,39
$R'R''CHAr + C_6H_{11}NHLi \xrightarrow{C_6H_{11}NH_2} [R'R''CAr]^-Li^+ + C_6H_{11}NH_2$ $R' = H, CH_3$; $R'' = H, CH_3$, $Ar = n\text{-}C_6H_4C_6H_5$	−6,02
$R'R''CHNO_2 + HO^- \xrightarrow{H_2O} [R'R''CNO_2]^- + H_2O$ $R' = H, CH_3$; $R'' = H, CH_3$	−0,48
$R'COCH_2COR'' + H_2O \xrightarrow{H_2O} [R'COCHCOR'']^- + H_3O^+$ $R' = CH_3, CF_3$; $R'' = CH_3, CF_3$	−0,2
$ArCH_2CH(CH_3)NO_2 + CH_3O^- \xrightarrow{CH_3OH-H_2O}$ $\longrightarrow [ArCH_2C(CH_3)NO_2]^- + CH_3OH$	1,61
$ArCH_2NO_2 + HO^- \xrightarrow{H_2O} [ArCHNO_2]^- + H_2O$	1,54
$ArCH(CH_3)NO_2 + CH_3O^- \xrightarrow{CH_3OH-H_2O} [ArC(CH_3)NO_2]^- + CH_3OH$	1,37
$ArCH(CH_3)NO_2 + HO^- \xrightarrow{H_2O} [ArC(CH_3)NO_2]^- + H_2O$	1,14

с процессом перехода карбаниона нитроалкана в нитронат-анион [4, с. 231; 25]. Предполагается, что тепловой эффект этого процесса значителен, следовательно, велик третий член уравне-

$$-\frac{\Delta W^{(0)}}{8\Delta W_0^{\ddagger}}\,\frac{\partial \Delta W^{(0)}}{\partial \Delta Q^{(0)}}$$

ния (13). Сумма первых двух членов этого уравнения равна положительной правильной дроби, поэтому в зависимости от знака и значения третьего члена коэффициент α может оказаться больше нуля или меньше единицы.

При объяснении бренстедовских зависимостей с аномальными коэффициентами α с позиций теории ДК следует иметь в виду, что экспериментально определяемый коэффициент α равен не $\partial\Delta E^{\ddagger}/(\partial\Delta Q^{(0)})$, а $\partial\Delta F^{\ddagger}/(\partial\Delta F^{(0)})$, где $\Delta F^{\ddagger}$ и $\Delta F^{(0)}$ — свободные энергии активации и реакции соответственно.

Значения $\Delta F^{\ddagger}$ и $\Delta F^{(0)}$ связаны с изменением энтальпии $\Delta H^{\ddagger}$ и энтропии $\Delta S^{\ddagger}$ активации, а также с $\Delta H^{(0)}$ и $\Delta S^{(0)}$ реакции соотношениями

$$\Delta F^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

и

$$\Delta F^{(0)} = \Delta H^{(0)} - T\Delta S^{(0)}.$$

Если ионизация ОН-кислоты сопровождается быстрым (туннельным) процессом, например перераспределением электронной плотности в анионном фрагменте, и медленным (классическим) процессом, например перестройкой внутримолекулярной структуры ее остова, то согласно теории ДК первый процесс определяет величины $\Delta S^{(0)}$ и $\Delta S^{\ddagger}$, а второй — $\Delta H^{(0)}$ и $\Delta H^{\ddagger}$. Переход от одной СН-кислоты бренстедовской серии к другой одинаково изменяет величины $\Delta S^{(0)}$ и $\Delta S^{\ddagger}$, т. е. $\Delta\Delta S^{(0)} = \Delta\Delta S^{\ddagger}$. Изменение $\Delta H^{(0)}$, вызванное тем же самым переходом от одной СН-кислоты к другой, оказывается большим, чем изменение $\Delta H^{\ddagger}$, т. е. $\Delta\Delta H^{(0)} > \Delta\Delta H^{\ddagger}$. Для большинства реакций $\Delta\Delta H^{\ddagger} > T\Delta\Delta S$, а $\Delta\Delta H^{(0)} > T\Delta\Delta S^{(0)}$, поэтому для них α равно положительной правильной дроби. В случае, если $\Delta\Delta H^{\ddagger} < T\Delta\Delta S^{\ddagger}$, а $\Delta\Delta H^{(0)} > T\Delta\Delta S^{(0)}$, коэффициент $\alpha < 0$. Если же $\Delta\Delta H^{\ddagger} < T\Delta\Delta S$ и $\Delta\Delta H^{(0)} < T\Delta\Delta S^{(0)}$, то для таких реакций $\alpha > 1$. Таково в самом общем виде объяснение аномальных бренстедовских зависимостей с позиций теории ДК.

4.3.5. ВЛИЯНИЕ ПРОТОФИЛЬНОСТИ ОСНОВАНИЙ

Выше рассмотрены бренстедовские зависимости для реакций, в которых изменение скорости и равновесия осуществлялось варьированием СН-кислот. Равновесия и скорости реакций ионизации зависят от строения и свойств не только кислоты, но и основания. Поэтому представляет интерес проследить за тем, как отражается на закономерностях изменения коэффициента α

Таблица 4.4. Бренстедовские зависимости для реакции ионизации СН-кислот в растворах переменной протофильности

Реакция	α	Литература
*$PhC{\equiv}CH + B \xrightarrow{H_2O} PhC{\equiv}C^- + BH^+$	0,99	[44]
*$CHCl_3 + B \xrightarrow{H_2O} CCl_3^- + BH^+$	1,1	[44]
$(CH_3)_3CCH(CN)_2 + RCO_2^- \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3CC(CN)_2^- + RCO_2H$	1,0	[45]
$(C_2H_5SO_2)_2CHCH_3 + RCO_2^- \xrightarrow{H_2O} (C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)^- + RCO_2H$	1,0	[32]
$PhCH_2CH(CN)_2 + RCO_2^- \xrightarrow{H_2O} PhCH_2C(CN)_2^- + RCO_2H$	1,0	[29]
**$NO_2CH_2CO_2C_2H_5 + B \xrightarrow{H_2O} [NO_2CHCO_2C_2H_5]^- + BH^+$	0,6	[46]
*$(CH_3)_2CHNO_2 + B \xrightarrow{H_2O} [(CH_3)_2CNO_2]^- + BH^+$	0,6	[43]
$PhCH_2(COCH_3)_2 + RCO_2^- \xrightarrow{H_2O} [PhCH_2C(COCH_3)_2]^- + RCO_2H$	0,44	[29]
*$C_2H_5NO_2 + B \xrightarrow{H_2O} [CH_3CHNO_2]^- + BH^+$	0,6	[43]

* B — амины. ** $B = H_2O$, RCO_2^-, $RC_6H_4O^-$, пиридины.

при ионизации СН-кислот варьирование оснований. Примеры бренстедовских зависимостей для реакций, в которых изменяются основания, приведены в табл. 4.4. Оказалось, что в этих реакциях характер изменения коэффициента α определяется строением и свойствами СН-кислоты, а не оснований. При ионизации СН-кислот, у которых атом углерода реакционного центра сохраняет свою гибридизацию, коэффициент α равен единице. Когда образование карбаниона сопровождается реорганизацией структуры анионного фрагмента СН-кислоты, значения коэффициента α равны положительной правильной дроби (см. табл. 4.4).

Бренстедовские зависимости для рассматриваемых реакций нечувствительны к основанию. Это можно объяснить тем, что в молекулах этих оснований реакционными центрами являются атомы кислорода или азота. Благодаря высокой электроотрицательности они сосредоточивают на себе практически весь заряд основания. Поэтому в рассматриваемых реакциях нейтрализация оснований приводит только к перераспределению в них электронной плотности, тогда как их внутримолекулярная структура не подвергается изменению. Это обстоятельство является причиной низкой чувствительности коэффициента α для указанных реакций к структуре основания.

В рамках теории Маркуса это означает, что для гомосопряженных реакций

$$B^- + HB = BH + B^-$$

с участием таких оснований B^- энергия активации $\Delta E_2^{\ne}$ близка к нулю. Тогда согласно уравнению (9) внутренний активационный барьер $\Delta E_0^{\ne}$ для реакций переноса протона

$$\gt CH + B^- = \gt C^- + HB$$

равна $\Delta E_0^{\ne} \approx {}^1/_2 \Delta E_1^{\ne}$, где $\Delta E_1^{\ne}$ — энергия активации гомосопряженной реакции

$$\gt CH + \gt C^- = \gt C^- + HC\lt$$

Поэтому величина $\Delta E_0^{\ne}$ чувствительна к строению CH-кислоты, но не зависит от строения основания.

Согласно представлениям теории ДК нечувствительность коэффициента α к структуре основания означает, что при нейтрализации последнего происходит только изменение квантовых степеней свободы, тогда как классические степени свободы не затрагиваются. Поэтому в этих реакциях изменение оснований отражается на предэкспоненциальном множителе, но не сказывается на энергии активации и соответственно коэффициенте α.

Силу оснований можно изменять, варьируя состав смешанного бинарного растворителя, состоящего из спирта (воды) и ДМСО. Так, в воде протофильность (pK_{BH^+}) гидроксил-аниона равна 15,7, а в ДМСО — 31,4 [47]; в метаноле pK_{BH^+} метилат-аниона 16,9, а в ДМСО — 29,0 [47]. Протофильность растворов оснований в бинарных растворителях характеризуется функцией кислотности H_- [48]. По определению, выражение H_- для смеси ROH — ДМСО, содержащей основание RO^-, имеет вид

$$H_- = pK_a^{HA} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = pK_a^{ROH} + \lg \frac{c_{RO^-}}{c_{ROH}} + \lg \frac{\gamma_{RO^-}\gamma_{HA}}{\gamma_{ROH}\gamma_{A^-}},$$

где pK_a^{HA} — кислотность индикатора HA; c_{A^-} и c_{HA} — концентрация анионной и нейтральной форм индикатора HA соответственно; γ_A и γ_{HA} — коэффициенты активности соответствующих форм индикатора; pK_a^{ROH} — кислотность спирта (воды); c_{ROH} и c_{RO^-} — концентрация спирта (воды) и алкоголята (гидроксила); γ_{ROH} и γ_{RO^-} — коэффициенты активности спирта (воды) и алкоголята (гидроксила).

При умеренном изменении соотношения компонентов растворителя и применении в качестве индикаторов родственных CH-(NH-) кислот член $\gamma_{RO^-}\gamma_{HA}/(\gamma_{ROH}\gamma_{A^-})$ должен оставаться практически постоянным. В случае, когда $c_{RO} = \mathrm{const}$

$$pK_a^{ROH} = H_- + \lg c_{ROH} + \mathrm{const}, \quad (28)$$

т. е. функция H_- с достаточной точностью описывает изменение

Таблица 4.5. Значения коэффициента β в зависимости $\lg k = \beta H_- + \mathrm{const}$ *для реакции ионизации CH-кислот*

Реакция	β	Интервал изменений H_-, ед. pK_a	Литература
$PhCH_2(CH_3)CHCN + CH_3O^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-CH_3OH} PhCH_2(CH_3)\bar{C}(CN) + CH_3OH$	1,1	9	[49]
$CHCl_3 + OH^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-H_2O} CCl_3^- + H_2O$	0,98	3	[50]
$CHF_3 + HO^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-H_2O} CF_3^- + H_2O$	0,99	6	[51]
$1\text{-}CN\text{-}2,2\text{-}Ph_2C_3H_3{}^* + CH_3O^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-CH_3OH} [1\text{-}CN\text{-}2,2\text{-}Ph_2C_3H_2]^- + CH_3OH$	1,00	8	[52]
$CH_3CH_2NO_2 + HO^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-H_2O} [CH_3CHNO_2]^- + H_2O$	0,7	5	[53]
$PhC(O)CH(CH_3)Ph + HO^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-H_2O} [PhC(O)C(CH_3)Ph]^- + H_2O$	0,49	6	[54]
$PhCH_2CH{=}CH_2 + HO^- \xrightarrow{(CH_3)_2SO-H_2O} PhCH{=}CHCH_3 + H_2O$	0,77	3	[55]

* 1-Циано-2,2-дифенилциклопропан.

силы основания (pK_a^{ROH}) при варьировании состава растворителя.

Соотношение Бренстеда для реакций, в которых изменяется сила основания pK_a^{ROH}, выражается уравнением

$$\lg k = \beta pK_a^{ROH} + b, \quad (29)$$

где β и b — коэффициенты.

Подставляя выражение (28) в уравнение (29), получаем:

$$\lg k = \beta H_- + \beta \lg c_{ROH} + \mathrm{const}. \quad (30)$$

Из уравнения (30) следует, что при сравнительно небольших изменениях c^*_{ROH} между $\lg k$ и H_- должна существовать линейная зависимость. Примеры таких зависимостей даны в табл. 4.5. Для них, как и для других реакций, в которых изменяются основания, поведение коэффициента β определяется структурой CH-кислоты, а не основания.

* При значительном изменении соотношения между концентрациями компонентов растворителя должна существовать линейная зависимость между $\lg k$ и $(H_- + \lg c_{ROH})$ (см., например, [49]).

4.4. КРИВИЗНА БРЕНСТЕДОВСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Одним из основных выводов почти всех интерпретаций соотношения Бренстеда является положение о его кривизне. Первые соображения в пользу этого были высказаны Бренстедом и Педерсеном [1], исходя из теории активных соударений. Позднее эти представления были развиты Эйгеном [22] на основе его многостадийной схемы реакций переноса протона. Согласно этим взглядам нелинейность бренстедовской зависимости обусловлена изменением лимитирующей стадии реакции.

Нелинейность бренстедовских зависимостей предсказывают также уравнение Маркуса и теория ДК. Согласно этим подходам она обусловлена не изменением лимитирующей стадии реакции, а особенностями самого механизма элементарного акта переноса протона. По Маркусу [14], кривизна графика Бренстеда определяется внутренним барьером активации [см. уравнение (11)]. Теория ДК предсказывает, что кривизна бренстедовского графика зависит от суммы энергий реорганизации растворителя E_S и перестройки структуры реагентов E_r [см. уравнение (17)]. Согласно модели БО кривизна бренстедовской зависимости определяется величиной $^1/_2(4E_S+F^2\delta^2/kT)$ (см. разд. 4.2.5).

Для экспериментального обоснования своей теории Маркус [14] сопоставил константы скорости и равновесия ряда реакций переноса протона и на основании полученных зависимостей сделал вывод о нелинейности бренстедовских графиков. Среди рассмотренных им реакций наиболее убедительным примером нелинейной бренстедовской зависимости считают данные для реакции ионизации кетонов и β-дикетонов в воде (табл. 4.6). Для них с увеличением силы СН-кислот значение бренстедовского коэффициента уменьшается от 0,9 до 0,4. Однако Кемп и Кази [39] подвергли этот вывод критике. Они показали, что в данном случае мы имеем дело не с искривленной бренстедовской зависимостью, а с двумя линейными графиками Бренстеда. На одном с $\alpha=0{,}85$ находятся точки для кетонов, а на другом с $\alpha=0{,}55$, идущем под углом к первому, располагаются точки для β-дикетонов. Отличие в поведении этих соединений можно связать с тем, что в молекулах кетонов имеется одна карбонильная группа, а в молекулах β-дикетонов — две. Поэтому отрицательный заряд в их карбанионах делокализуется по-разному. Исходя из этих соображений, нелинейность бренстедовской зависимости при ионизации кетонов и β-дикетонов можно объяснить некорректным объединением в одну реакционную серию двух групп СН-кислот с различным механизмом структурной перестройки.

Таблица 4.6. Значения коэффициента α для реакции ионизации кетонов и β-дикетонов в воде [25, 26]

СН-Кислота	pK_a	k_{H_2O}, с$^{-1}$	α
CH_3COCH_3	20	$4{,}7\cdot10^{-10}$	0,88
$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	18,7	$2{,}3\cdot10^{-9}$	0,89
CH_3COCH_2Cl	16,5	$5{,}5\cdot10^{-8}$	0,82
CH_3COCH_2Br	16,1	$2{,}9\cdot10^{-7}$	0,82
$CH_3COCHCl_2$	14,9	$7{,}3\cdot10^{-6}$	0,82
$H_2CCOCHCO_2C_2H_5$ (цикл, $(CH_2)_3$)	13,1	$4{,}2\cdot10^{-6}$	0,64
$CH_3COCH(CH_3)COCH_3$	10,7	$9{,}3\cdot10^{-5}$	0,49
$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$	10,5	$1{,}2\cdot10^{-3}$	0,59
$H_2CCOCHCO_2C_2H_5$ (цикл, $(CH_2)_2$)	10,0	$2{,}3\cdot10^{-3}$	0,58
$CH_3COCH_2COC_6H_5$	9,7	$1{,}1\cdot10^{-2}$	0,52
$CH_3COCH_2COCH_3$	9,3	$1{,}3\cdot10^{-2}$	0,48
$CH_3COCHBrCOCH_3$	8,3	$3{,}3\cdot10^{-2}$	0,42

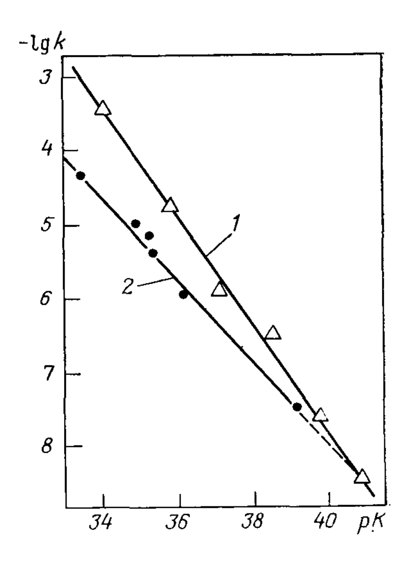


Рис. 4.2. Бренстедовские зависимости для реакций ионизации моно- (*1*) и диарилметанов (*2*)

Дополнительным аргументом в пользу такого вывода являются данные, полученные при сопоставлении равновесных и кинетических кислотностей моно- и диарилметанов (рис. 4.2). Из него видно, что моно- и диарилметаны относятся к двум различным бренстедовским сериям. Структурное сходство моно- и диарилметанов с кетонами и β-дикетонами очевидно. Моноарилметаны и кетоны имеют у атома углерода реакционного центра по одному заместителю, содержащему π-электронную систему, тогда как диарилметаны и β-дикетоны — по две. В соответствии с числом таких заместителей механизм структурной перестройки анионных фрагментов моно- и диарилметанов, а также кетонов и β-дикетонов различен. Это является причиной того, что они попадают на разные прямые. Только в случае моно- и диарилметанов эти прямые располагаются так, что их объединение одной линией невозможно.

Если с рассмотренных позиций критически проанализировать бренстедовские зависимости для реакций переноса протона, объединенных Маркусом и некоторыми другими авторами [3, с. 233; 14; 15] в одну серию, то можно сделать вывод, что их искривле-

ние также обусловлено изменением механизма структурной перестройки реагентов. Для реакций, в которых механизм структурной перестройки реагентов одинаков, графики Бренстеда линейны в очень большом интервале изменений константы равновесия. Так, Бренстед и Гуггенгейм [57] установили, что для катализируемой основаниями реакции мутаротации глюкозы бренстедовский коэффициент постоянен при изменении логарифма константы равновесия в пределах 18 порядков. Весьма убедительные данные, свидетельствующие о линейности бренстедовской зависимости, получены Коши с сотр. [58]. Они измерили k реакции отрыва протона замещенными пиридинами (Py) от катион-радикалов полиметилбензолов ($ArCH_3^{\dot{+}}$):

$$ArCH_3^{\dot{+}} + Py = Ar\dot{C}H_2 + PyH^+.$$

Полученные значения k сопоставлены с константами равновесия ($\Delta pK = pK_{PyH^{\dot{+}}} - pK_{ArCH_3^{\dot{+}}}$) этой реакции (рис. 4.3). Установленная бренстедовская зависимость с коэффициентом $\alpha = 0{,}26$ оказалась линейной при изменении ΔpK в интервале 19 ед. pK_a. Число точек и тщательность измерений делают результаты этой работы веским аргументом в пользу вывода о линейности бренстедовских зависимостей с коэффициентом α, равным положительной правильной дроби. Несколько менее протяженную линейную бренстедовскую зависимость получил Белл [46] для реакции ионизации этилнитроацетата под действием О-оснований. Для этой реакции область изменений K_p составила 13 порядков. Реакции, для которых бренстедовский коэффициент α сохраняется постоянным при изменении K_p в пределах 6—8 порядков, приведены в табл. 4.2.

В рамках теории ДК линейность бренстедовских зависимостей с коэффициентом α, равным положительной правильной дроби, предполагает, что сумма энергий реорганизации растворителя и перестройки внутримолекулярной структуры реагентов велика. Согласно нашим оценкам это значение может до-

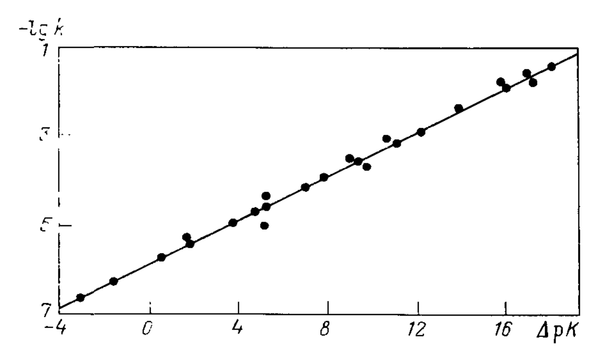
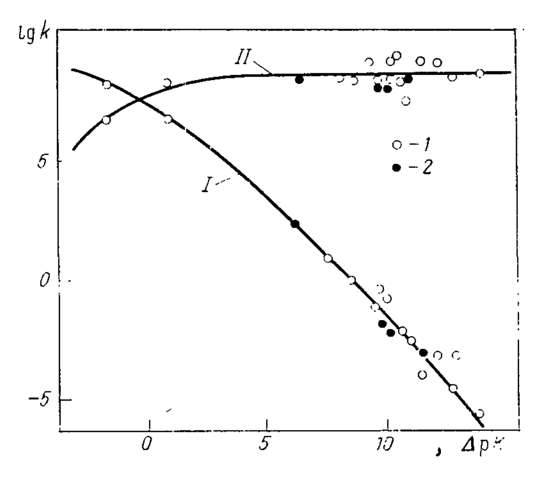


Рис. 4.3. Бренстедовская зависимость для реакций переноса протона между катион-радикалами полиметилбензолов и замещенными пиридинами

Рис. 4.4. Бренстедовские зависимости для замещенных малононитрилов *(1)* и 1,1-ди(этилсульфонил)этана *(2)* в реакциях ионизации (I) и нейтрализации (II)



стигать 200 кДж/моль, что удовлетворяет такому предположению.

Интересные экспериментальные данные, характеризующие закономерности перехода от безбарьерного к безактивационному переносу протона, получены при изучении реакции ионизации малононитрила, его бром- и *трет*-бутильных замещенных, а также 1,1-диэтилсульфонилэтана под действием солей органических и минеральных кислот в воде (см. [32, 45], а также обзоры [3, с. 252; 25]). Благодаря применению различных кинетических методов (галогенирования, изотопного обмена и ПМР) удалось определить константы скорости этих реакций в прямом и в обратном направлениях. Бренстедовские зависимости для этих реакций представлены на рис. 4.4. В разд. 4.3.2 показано, что реакция ионизации замещенных малононитрилов и дисульфонов не сопровождается изменением структуры их остова, поэтому их объединение в одну реакционную серию корректно.

Для прямой реакции осуществляется безбарьерный перенос протона ($\alpha = 1$) при изменении логарифма константы равновесия в пределах 12 ед. pK_a. Вблизи точки $\lg K_p = 0$ коэффициент α этой зависимости резко уменьшается от единицы до нуля. Противоположным образом изменяется бренстедовская зависимость для обратной реакции. Для нее в широкой области изменений константы равновесия коэффициент $\alpha = 0$, а вблизи точки $\lg K_p = 0$ практически скачком возрастает до единицы. Описанное изменение коэффициента α противоречит интерпретациям Белла — Хориучи — Поляни и Маркуса, согласно которым следует ожидать непрерывного и постепенного перехода от $\alpha = 1$ к $\alpha = 0$, и наоборот. Поведение бренстедовской зависимости, представленной на рис. 4.4, близко к тому, что предсказывал Эйген [22] на основе модели диффузионно-контролируемых реакций. Однако имеется одно, но весьма существенное отличие от его модели. Предельное значение констант скорости для диффузионно-контролируемых реакций в воде равно 10^{10}—10^{11} л/(моль·с), тогда как для данной реакции экспериментально установленное значение на два порядка ниже. Именно это, как было указано в разд. 4.3.1 и 4.3.2, не позволяет отнести рассматриваемую реакцию к диффузионно-контролируемым процессам.

Характер зависимости, изображенной на рис. 4.4, соответствует выводам теории ДК и модели БО о безбарьерном и безактивационном переносе протона. Резкий переход от безбарьерного к безактивационному переносу протона также согласуется с выводами этих моделей элементарного акта реакции.

4.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА α И АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИЗМА ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Обобщая рассмотренные выше экспериментальные данные о кинетике реакций переноса протона и закономерностях изменения коэффициента α в них, можно сделать следующие выводы.

1. В реакции ионизации CH-кислот экспериментально измеряемые константы скорости и равновесия характеризуют непосредственно элементарный акт переноса протона.

2. Для реакции ионизации CH-кислот, анионный фрагмент которых не подвергается внутримолекулярной перестройке, коэффициент α соотношения Бренстеда равен единице во всех случаях, когда $\lg K_р<0$. Он равен нулю, когда $\lg K_р>0$. В этих реакциях в окрестности точки $\lg K_р=0$ наблюдается резкий переход от $\alpha=1$ к $\alpha=0$ или наоборот.

3. Коэффициент α соотношения Бренстеда для реакций ионизации CH-кислот, в которых перенос протона сопровождается изменением структуры реагентов, равен положительной правильной дроби. Такие бренстедовские зависимости линейны во всем доступном измерению интервале изменений $K_р$ при условии, что в одну реакционную серию объединены CH-кислоты с одинаковым механизмом структурной реорганизации анионного фрагмента.

4. Для реакций ионизации CH-кислот с особым механизмом структурной реорганизации анионного фрагмента коэффициент α аномален ($\alpha<0$ или $\alpha>1$).

Состоятельность любой теоретической модели, элементарного акта переноса протона, по-видимому, следует оценивать по ее способности интерпретировать сформулированные выше закономерности поведения соотношения Бренстеда. Подход Белла — Хориучи — Поляни, разработанный на основе теории абсолютных скоростей реакций, позволяет объяснить бренстедовские зависимости с нормальными значениями коэффициента α. Однако возникают непреодолимые трудности при интерпретации безбарьерного и безактивационного переносов протона и бренстедовских зависимостей с аномальными значениями коэффициента α.

Интерпретация, данная на основе уравнения Маркуса, не в состоянии истолковать безбарьерный и безактивационный переносы протона. В рамках этого подхода появление бренстедовских зависимостей с аномальными коэффициентами α связывается с объединением в одну реакционную серию CH-кислот с различными внутренними активационными барьерами. Для объяснения линейности бренстедовских зависимостей в большом интервале изменений $K_р$ вводится не всегда оправданное предположение об очень большом значении внутреннего активационного барьера. Наибольшим успехом этого подхода является истолкование бренстедовских зависимостей с нормальными коэффициентами α. Интерпретации Белла — Хориучи — Поляни и Маркуса не могут объяснить всю совокупность экспериментальных данных о значениях и изменениях коэффициента α, что по существу свидетельствует об ограниченности модели элементарного акта, положенной в их основу.

Теория ДК позволяет истолковать почти все экспериментальные данные о закономерностях изменения коэффициента α в соотношении Бренстеда. Ее несомненным успехом является теоретическое обоснование безбарьерного и безактивационного переносов протона, роли процесса структурной реорганизации реагентов в кинетике реакций ионизации CH-кислот. На основе этой модели становится понятным появление аномальных бренстедовских зависимостей. Они обусловлены двумя типами структурной реорганизации реагентов, связанных с быстрыми (квантовыми) и медленными (классическими) взаимодействиями заместителей с атомом углерода реакционного центра, причем вклад первых несколько больше, чем вторых. В рамках этой модели элементарного акта реакции возникают определенные трудности при объяснении линейности бренстедовских зависимостей с коэффициентом α, равным положительной правильной дроби. Чтобы избежать их, вводится предположение о большом значении суммы энергий реорганизации растворителя и структуры реагентов.

Модель БО позволяет интерпретировать не только закономерности изменения коэффициента α, но и еще ряд особенностей кинетики реакций переноса протона. Так, с позиций этой модели теряет смысл эйгеновская трехстадийная схема реакций ионизации кислот под действием оснований. Туннельный перенос электрона происходит, когда расстояние между реагентами достигает 0,5—6 нм [9, 22]. На таких больших расстояниях какое-либо существенное межмолекулярное взаимодействие между ними практически невозможно. Поэтому образование первичного контактного комплекса лишено физического смысла. Что же касается вторичного контактного комплекса, то он просто не существует. Распад продуктов реакции переноса электрона — анион-радикала происходит самопроизвольно без участия второго реагента.

Получает логическое объяснение изменение КИЭ в реакциях переноса протона. Как правило, значения КИЭ в реакциях, для которых коэффициент α равен единице, малы (см. табл. 4.1).

В этих реакциях энергия активации определяется вкладом энергии реорганизации полярной среды. Последняя практически не зависит от изотопного замещения в реагентах, поэтому значение КИЭ мало. Реакции, для которых коэффициент α равен положительной правильной дроби или аномален, имеют высокие значения КИЭ [3, с. 297; 4, с. 150]. В них энергия активации определяется как реорганизацией среды, так и движением переносимого атома водорода, поэтому КИЭ может достигать больших значений.

С помощью этой модели удается объяснить причину возникновения побочных реакций. Перенос электрона может быть стимулирован не только реорганизацией растворителя и движением атома водорода, но и движением других атомов или фрагментов молекулы. В этом случае ионизация СН-кислоты может сопровождаться такими побочными реакциями, как элиминирование, изомеризация, раскрытие колец и др.

* *
*

Особенности механизма элементарного акта реакции, связанные с процессом структурной реорганизации реагентов, определяют закономерности изменения коэффициента α соотношения Бренстеда при ионизации СН-кислот. На основе теории абсолютных скоростей реакций удается объяснить закономерности изменения коэффициента α только для таких реакций, в которых ионизация СН-кислот приводит к перестройке молекулярной структуры их углеродного скелета. Почти все экспериментальные данные, касающиеся закономерностей изменения коэффициента α и кинетики реакций переноса протона, удается истолковать на основе теории Догонадзе — Кузнецова и модели Бендерского — Овчинникова. Первая рассматривает перенос протона как туннельный процесс, стимулированный реорганизацией полярной среды и перестройкой структуры реагентов. Согласно представлениям второй модели элементарный акт рассматриваемой реакции заключается в туннельном переносе электрона, стимулированном теми же процессами и движением переносимого атома водорода. Вопрос о границах применимости двух последних моделей остается открытым. Дальнейшая их проверка может быть связана с анализом значений КИЭ в реакциях переноса протона и их зависимости от температуры, структуры реагентов и свойств среды.

Сформулированные в обзоре закономерности изменения коэффициента α в зависимости от строения реагентов и механизма их структурной перестройки могут быть использованы при установлении механизма элементарного акта многих гетеролитических реакций, для изучения которых также применяется соотношение Бренстеда [59].

4.6. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Bronsted J. N., Pedersen K.*//Z. phys. Chem. 1924. B. 108. S. 185.
2. *Шатенштейн А. И.* Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 395 с.
3. *Белл Р.* Протон в химии: Пер. с англ./Под ред. Р. Р. Догонадзе. М.: Мир, 1977. 381 с.
4. *Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П.* СН-кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
5. *Крам Д.* Основы химии карбанионов: Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М.: Мир, 1967. 297 с.
6. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций: Пер. с англ./Под ред. Д. Н. Соколова. М.: Издатинлит, 1948. 583 с.
7. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.* Итоги науки и техники. Серия физ. химия, кинетика. М.: ВИНИТИ, 1973. 208 с.
8. *Криштalик Л. И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 223 с.
9. *Бендерский В. А., Овчинников А. А.*//Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980. с. 202.
10. *Benderskii V. A., Dachnovskii Yu I., Ovchinnikov A. A.*//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 148. P. 161.
11. *Leffler J. E.*//Science. 1953. V. 117. P. 340.
12. *Marcus R. A.*//J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 867; Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155.
13. *Ford-Smith M. H., Sutin N.*//J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1830, 2061.
14. *Cohen A. O., Marcus R. A.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 4249.
15. *Kresge A. J.*//Chem. Soc. Rev. 1973. V. 2. P. 475.
16. *Grunwald E.*//J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 125.
17. *Murdoch J. R.*//Ibid. 1983. V. 105. P. 2660.
18. *Tornton E. R.*//Ibid. 1967. V. 89. P. 2915; *More O'Ferrall R. A.*//J. Chem. Soc. (B). 1970. P. 274; *Jencks D. A., Jencks W. P.*//J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7948.
19. *Фрумкин А. Н. и др.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 320 с.
20. *Охлобыстин О. Ю.* Перенос электрона в органических реакциях. Ростов: Изд-во РГУ, 1974. 120 с.
21. *Реутов О. А., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н.* Реакции металлорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. 335 с.
22. *Eigen M.*//Angew. Chem. Internat. Edit. 1964. V. 3. P. 1.
23. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. Энциклопедия, 1983. С. 152.
24. *Szwarc M., Streitwiesser A., Mowery P. C.*//Ion and Ion-Pairs in Organic Reactions./Ed. by. M. Szwarc. N.-Y.: Willey Interscience. 1974. V. 2. P. 151.
25. *Hibbert F.*//Comprehensive Chemical Kinetics./Ed. by C. H. Bamford. Amsterdam etc.: Elsevier publ. 1977. V. 8. P. 97.
26. *Streitwieser A., Scannon P. J., Niemeyr H. M.*//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7936; *Streitwieser A., Mares F.*//Ibid. 1968. V. 90. P. 644.
27. *Streitwieser A., Guibe F.*//Ibid. 1978. V. 100. P. 4532.
28. Шапиро И. О., Ранneва Ю. И., Шатенштейн А. И.//ЖОХ. 1979. Т. 49. С. 2030.
29. *Bell R. P., Grainger S.*//J. Chem. Soc. Perkin II. 1976. N 12. P. 1367.
30. *Streitwieser A., Holtz D., Ziegler G. R. e. a.*//J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5229.
31. *Shatenstein A. I., Zakharkin L. I., Petrov E. S. e. a.*//J. Organometal. Chem. 1970. V. 23. P. 313.
32. *Bell R. P., Cox B. G.*//J. Chem. Soc. (B). 1971. N 4. P. 654; *Cox B. C., Riddel F. G., Williams D. A. R.*//Ibid. 1970. N 5. P. 859.
33. *Browne S. E., Asher S. E., Cornwall E. H. e. a.*//J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1432.
34. *Merey P. G. e. a.*//Teoret. Chim. Acta. 1978. V. 49. P. 277; *Delberq F.*//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4838.
35. *Bugg G., Dosiderato R., Sass R. L.*// J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3157.
36. *Зефиров Н. С., Сергеев Н. М., Ма-*

ханьков Д. И., Дьячкова Л. Я.// ЖОХ. 1977. Т. 13. С. 3.
37. *Шапиро И. О., Ранеева Ю. И., Шатенштейн А. И.*//ЖОХ. 1981. Т. 51. С. 2542.
38. *Шапиро И. О., Раннева Ю. И., Шатенштейн А. И.*//Там же. С. 2546; *Шапиро И. О., Терехова М. И., Раннева Ю. И. и др.*// Там же. 1983. Т. 53. С. 1386.
39. *Kemp D. S., Caseg M. S.*//J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6670.
40. *Bordwell F. G. e. a.*//Ibid. 1969. V. 91. P. 4002; 1970. V. 92. P. 5926; *Fukuyama M. e. a.*//Ibid. P. 4689.
41. *Шапиро И. О., Жарова Н. Г., Раннева Ю. И. и др.*//Теор. и эксп. химия. 1986. Т. 22. С. 443.
42. *Marcus R. A.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 891; J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 7224.
43. *Dixon J. E., Bruice T. C.*//Ibid. 1970. V. 92. P. 905; *Dahelberg D. B. e. a.*//Ibid. 1983. V. 105. P. 5387.
44. *Lin A. C. e. a.*//Ibid. 1983. V. 105. P. 5380.
45. *Hibbert F., Long F. A., Walters E. A.*//Ibid. 1971. V. 93. P. 2829; *Hibbert F., Long F. A.*// Ibid. P. 2836; 1972. V. 94. P. 2647.
46. *Bernes D. J., Bell R. P.*//Proc. Roy. Soc. 1970. V. A318. P. 421.
47. *Olmstead W. M., Margolin Z., Bordwell F. G.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 3295.
48. *Rochester C. H.* Acidity Functions. L — N. Y.: Academic Press, 1970. 300 p.
49. *Melander L., Bergman N. A.*//Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 2264.
50. *Margolin Z., Long F. A.*//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5108; 1973. V. 95. P. 2757.
51. *Symons E. A., Clermont M. J.*// Ibid. 1981. V. 103. P. 3127, 3131.
52. *Yousseef A. A., Sharaf S. M.*//J. Org. Chem. 1974. V. 14. P. 1705.
53. *Bell R. P., Cox B. G.*//J. Chem. Soc. (B). 1970. N 1. P. 194; 1971. N 5. P. 783.
54. *Earls D. W., Jones J. R., Rumney T. G.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. P. 925.
55. *Bowden K., Cook R. S.*//J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. N 10. P. 1407.
56. *Pross A.*//Adv. Phys. Org. Chem./ Ed. by V. Gold. 1977. V. 14. P. 69.
57. *Bronsted J. N., Guggenheim E. A.*// J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 2554.
58. *Schlesener C. J., Amotore C., Kochi J. K.*//Ibid. 1984. V. 106. P. 7472.
59. *Хадсон Р. Ф.*//Реакционная способность и пути реакций./Под ред. Г. М. Клопмана: Пер. с англ./Под ред. Н. С. Зефирова. М.: Мир, 1977, с. 175.

BRØNSTED RELATION IN REACTIONS OF PROTON TRANSFER

I. O. Shapiro

Summary

Brønsted relation is regarded as a tool for studying the mechanism of the reaction elementary act. The experimental data are reviewed and the regularities in change of the coefficient of Brønsted relation for the proton transfer reactions are formulated. The relation between regularities alterations in the coefficient of Brønsted relation and the reagent's structure reorganization was established. The interpretations of Brønsted relation based on the theory of absolute rates, quantum mechanical theory of reaction kinetics and the theory non-adiabatic electron transfer are critically analysed.

УДК 541.64.

5. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ ПРИРОДА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

А. Н. Праведников, *Б. В. Котов, Д. В. Пебалк*

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Ароматические полиимиды — высокотермостойкие полимеры с комплексом ценных физико-механических и диэлектрических свойств [1] — находят все более широкое применение в современной технике. Они используются в качестве прочных и гибких электроизоляционных материалов, способных длительное время работать как при низких, так и при высоких температурах, а также в других экстремальных условиях. Обнаружение в начале 70-х годов фотопроводимости полиимидов и практически одновременное установление электронной природы их электропроводности дают основание выделить полиимиды среди других полимерных диэлектриков и рассматривать их, скорее, как высокоомные полупроводники или фотополупроводники с проводимостью собственного типа, обусловленной химическим и электронным строением полимерных цепей.

Такой взгляд на природу электрических свойств полиимидов не является пока общепринятым, и одной из задач настоящего обзора был анализ экспериментальных данных с учетом особенностей химической и электронной структуры этих полимеров и, прежде всего, их донорно-акцепторной природы. Рассмотрение электрических свойств полиимидов на основе этих представлений может быть полезным при объяснении особенностей их поведения при высоких температурах, в сильных электрических полях, при воздействии ионизирующих излучений и мощных потоков света, в глубоком вакууме, т. е. в условиях, определяемых наиболее важными и актуальными областями применения этих полимеров.

Другой аспект данной проблемы заключается в оценке перспектив использования ароматических полиимидов как фотопроводников и возможности направленного создания фотопроводящих полимеров этого класса на основе установления зависимостей между свойствами и структурой и с использованием богатого опыта синтетической химии полиимидов. В последние годы полиимиды начинают приобретать значительный интерес как высокоомные фотополупроводниковые материалы, перспективные для применения в электрофотографии — практически наиболее важной и интенсивно развивающейся области

бессеребряной фотографии [2], а также в некоторых других областях техники.

Применяемые в настоящее время в электрофотографии фотопроводящие полимеры, такие, как поливинилкарбазол и другие карбазолилсодержащие полимеры, обладают низкой механической прочностью и могут использоваться лишь с добавлением связующих, ухудшающих фоточувствительность; кроме того, они практически нечувствительны в наиболее важной для применения видимой области спектра, и при их использовании требуются сенсибилизаторы и активирующие добавки. Определенные трудности при изготовлении многослойных материалов создает и повышенная растворимость карбазолилсодержащих полимеров в органических растворителях. В связи с этим актуальной задачей является создание полимерных фотопроводников, свободных от недостатков карбазолилсодержащих полимеров и обладающих высокой собственной фоточувствительностью в видимой области. Возникает также вопрос о возможности направленного получения полимеров с заданными фотополупроводниковыми свойствами, обусловленными химическим строением полимерной цепи.

Ароматические полиимиды обладают, как правило, хорошими пленкообразующими и физико-механическими свойствами, высокими термо- и теплостойкостью, устойчивостью к действию растворителей; обычно они нерастворимы, однако установлены необходимые требования к структуре полимерных цепей, позволяющие получать полиимиды, специфически растворимые в определенных растворителях. Разработанные общие методы синтеза полиимидов позволяют в практически неограниченных пределах варьировать их химическую структуру, что является важной предпосылкой решения задачи направленного синтеза полимеров с заданными свойствами.

Фотополупроводниковые свойства полиимидов обусловлены особенностями строения их полимерных цепей, состоящих из чередующихся структурных элементов различной и электронной природы — электроноакцепторных диимидных фрагментов и ариленовых остатков диаминов, имеющих, как правило электронодонорный характер. Это подтверждается, прежде всего, линейными зависимостями этих свойств от фундаментальных молекулярных характеристик — сродства к электрону и потенциала ионизации, а также рядом других экспериментальных данных.

Донорно-акцепторное взаимодействие создает необходимые условия для эффективного образования связанных пар носителей в первичном фотопроцессе [3, 4]. Последующее образование свободных носителей определяется приложенным полем и температурой; их транспорт зависит от упорядоченности и особенностей надмолекулярной структуры полимера. Изменяя донорные и акцепторные свойства полиимидов путем соответствующего подбора исходных мономеров, можно в широких пределах и направленно изменять фотополупроводниковые свойства этих полимеров. Таким образом, указанный подход, в котором структурные элементы полимерной цепи рассматриваются как «молекулы в макромолекуле» и учитывается меж- и внутрицепное электронное взаимодействие этих элементов, может быть распространен и на другие поликонденсационные полимеры с чередующимся строением цепи.

В обзоре рассмотрены особенности электронного строения ароматических полиимидов, их электронодонорные и электроноакцепторные свойства, проявление донорно-акцепторного взаимодействия их в оптических и других свойствах полиимидов. На основе представлений о донорно-акцепторной природе ароматических полиимидов обсуждены экспериментальные данные об электрических и фотоэлектрических свойствах этих полимеров, перспективы дальнейших исследований в этой области и возможности использования электронных свойств ароматических полиимидов.

Ранее эти вопросы в обобщенном виде не рассматривались; обсуждение некоторых из них носит дискуссионный характер и сделанные выводы, по-видимому, в связи с недостатком экспериментальных данных не являются бесспорными. Цель настоящего обзора состоит не в подведении итогов, а скорее в формулировке и обосновании самой проблемы, побуждающей к дальнейшим исследованиям и направленному синтетическому поиску новых полимерных материалов с заданными свойствами.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Ароматические полиимиды синтезируют из диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов обычно в две стадии, получая на I стадии растворимый форпо-

лимер — полиамидокислоту, которую на II стадии — циклизации — посредством термической или химической обработки переводят в конечный полиимид [1]:

$$\text{O(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{(CO)}_2\text{O} + NH_2ArNH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \sim COHN & & CONHAr\sim \\ HOOC & & COOH \end{matrix} \longrightarrow \sim N\text{(CO)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{(CO)}_2 NAr\sim$$

Цепи полиимидов состоят из регулярно чередующихся структурных единиц — ароматических диимидов и ариленовых остатков диаминов, представляющих собой π-электронные системы, соединенные простыми связями. На этой особенности химического строения полиимидов (свойственной и другим ароматическим полимерам, получаемым поликонденсацией двух бифункциональных мономеров) и основано проведенное ниже обсуждение электронной структуры этих полимеров, природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий в них, оптических, электрических, фотоэлектрических и других свойств, которые можно определить в целом как электронные свойства.

5.1.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Ароматические полиимиды в большинстве случаев окрашены, иногда глубоко, в отличие от ароматических диимидов и ариленовых соединений, соответствующих остаткам диаминов, которые обычно имеют электронное поглощение только в УФ-области. Углубление окраски по сравнению с окраской модельных соединений, парамагнетизм, фотополупроводниковые свойства, обнаруживаемые в полиимидах, характерны для полимеров с сопряженными связями [5]; именно такая итерпретация электронного строения полиимидов дается в ряде работ [6—10] на основе квантовохимических расчетов и некоторых экспериментальных результатов.

Согласно рентгеноструктурным данным [11—14] имидный цикл в N-арилимидах является практически плоским и, таким образом, наличие неподеленной пары sp^2-гибридизованного атома азота допускает возможность π-электронного сопряжения между ариленовыми и диимидными фрагментами полиимидной цепи, несмотря на отсутствие чередования двойных и одинарных связей в классической валентной формуле полиимида. Квантовохимический расчет в приближении метода Паризера — Парра — Попла ряда низкомолекулярных и олигомерных соединений, моделирующих различные фрагменты полиимидной цепи, выполненный для плоской структуры цепи, показал [6], что при

увеличении длины цепи заряды на атомах, порядки связей и энергетические характеристики быстро «запределиваются» и, таким образом, «блок сопряжения» в полиимидах имеет размеры порядка элементарного звена. Вместе с тем энергия π-электронного взаимодействия имидного цикла с ядром ароматического заместителя у атома азота является довольно значительной, $\sim$0,66 эВ [6]. На этом основании высказано предположение, что ароматические полиимиды являются полисопряженными системами с эффективностью π-сопряжения меньше, чем в полибензимидазолах или полибензоксазолах, где имеется чередование двойных и простых связей в цепи, но больше, чем в ароматических полиамидах или полиоксадиазолах [6, 7].

Ограниченный размер «блока сопряжения» в этом случае определяется не стерическими (цепь полимера принята плоской), а квантовохимическими причинами [6, 7]. В связи с ограниченной протяженностью сопряжения в полиимидной цепи определяющее влияние на электронные свойства полиимидов должна оказывать эффективность π-сопряжения в повторяющемся звене полимера. В предположении сильного π-электронного взаимодействия между диимидными и ариленовыми фрагментами полиимидной цепи изменение эффективности сопряжения в самих этих фрагментах должно сильно сказываться на электронных свойствах полимеров. С этой точки зрения интерпретируется [8] гипсохромный сдвиг длинноволновой границы оптического поглощения $E_{опт}$ полиимидов с дифениленовым остатком диамина при изменении структуры остатка диангидрида в следующем ряду:

C_6H_2 — $E_{опт}$ = 450 нм; C_6H_3—C_6H_3 — 422 нм; C_6H_3—O—C_6H_3 — 404 нм; C_6H_3—O—C_6H_4—O—C_6H_3 — 390 нм (I)

Аналогичным, хотя и значительно менее выраженным, является влияние на $E_{опт}$ эффективности сопряжения в ариленовом остатке диамина.

Наиболее важным для интерпретации электронных свойств полиимидов в пределах одного повторяющегося звена является вопрос об эффективности π-сопряжения между имидным циклом и ариленовым остатком диамина. Предположение о плоском строении модельных молекул, использованное для оценки эффективности π-сопряжения в [6], было применено также для интерпретации экспериментальных данных о спектрах поглощения и спектрах ЯМР ^{13}С высокого разрешения полиимидов и мо-

дельных соединений [9, 10]. Это предположение, однако, не получило подтверждения в структурных работах.

Рентгеноструктурное исследование ряда модельных имидных соединений и полиимидов [11—15] показывает, что угол между плоскостями имидного цикла и ароматического заместителя в зависимости от строения этих соединений изменяется в пределах ~40÷70°. В молекуле N(*п*-анилинофенил)фталимида двугранный угол между имидным циклом и удаленным от него бензольным ядром близок к 90° [12]. С результатами рентгеноструктурных исследований хорошо согласуются результаты исследования дипольных моментов ряда N-замещенных фталимидов и малеимидов [16, 17], которые на основе аддитивной схемы дипольных моментов дают аналогичную оценку угла поворота имидного цикла и ароматического заместителя относительно связи C—N. Согласно расчету расширенным методом Хюккеля [15] минимумы конформационной энергии для молекулы N-фенилфталимида достигаются при повороте фенильного кольца на 50 и 130°, а при 90° имеется небольшой максимум энергии (0,33 кДж/моль).

Столь сильное отклонение от копланарности имидного цикла и ароматического заместителя несомненно должно выразиться в уменьшении эффективности π-сопряжения в пределах даже одного звена полимера; не может быть и речи о более протяженном развитии системы сопряжения. Таким образом, π-электронное сопряжение в ароматических полиимидах ограничивается не только квантовохимическими, но и структурными, стерическими факторами. Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследования электроноакцепторных и электронодонорных свойств модельных соединений и полиимидов.

Таблица 5.1. Сродство к электрону (A_e) N-арилфталимидов

(структура: бензольное кольцо, конденсированное с циклом CO—NAr—CO)

Ar	A_e, эВ	Ar	A_e, эВ
Фенил	1,01	4-(4′-Нитростирил)фенил	1,35
4-Дифенилил	1,02	2,4-Динитрофенил	1,64
2-Цианофенил	1,08	2,4,6-Тринитрофенил	1,91
4-Бензоилфенил	1,05	4-Феноксифенил	1,02
4-Фенилазофенил	1,15	4-Метоксифенил	0,98
4-Нитрофенил	1,34	4-Анилинофенил	0,98
3-Нитрофенил	1,35	3-Карбазолил	0,97
2-Нитрофенил	1,38	4-(N,N-Диметиламино)фенил	0,96
4′-Нитро-4-дифенилил	1,34		

Таблица 5.2. Максимумы поглощения КПЗ п-хлоранила с полиимидами II и низкомолекулярными донорами и соответствующие потенциалы ионизации

—X—	Низкомолекулярный донор или полимер	$\lambda_{макс}$, нм	*I*, эВ*
—CH_2—	Дифенилметан	—	8,55
	Полипиромеллитимид	430	8,20
—O—	Дифенилоксид	450	8,09
	Полипиромеллитимид	455	8,06
—S—	Дифенилсульфид	520	7,80
	Полипиромеллитимид	495	7,92
—NH—	Дифениламин	650	7,14
	Полипиромеллитимид	540	7,53
—NMe—	N-Метилдифениламин	700	6,94
	Полипиромеллитимид	630	7,14
	Полиимид с Y=O	640	7,11
—NPh—	Трифениламин	700	6,80
	Полипиромеллитимид	580	7,16
	Полиимид с Y=CO	565	7,22
	Полиимид с Y=SO_2	585	7,14
	Полиимид с Y=O	580	7,16
	Политерефталамид	685	6,87

* *I* полимеров оценены по разности максимумов полос переноса заряда КПЗ полимера и соответствующего низкомолекулярного донора.

Полярографическое исследование большого числа N-арилфталимидов [18], а также различных N,N′-дизамещенных производных диимида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [19] показывает, что сродство к электрону этих соединений практически не зависит от характера заместителя у атома азота имидного цикла. В N-арилфталимидах (табл. 5.1) слабоакцепторные и электронодонорные заместители, в том числе имеющие развитую систему π-сопряжения (карбазолил), лишь незначительно влияют на сродство к электрону по сравнению с наблюдаемым для N-фенилфталимида [18]. Только для соединений с сильноакцепторными заместителями, содержащими нитрогруппы в ароматическом кольце, наблюдается заметное увеличение сродства к электрону, которое в этом случае уже определяется самим заместителем. Аналогично при исследовании N,N′-арилленбисфталимидов было установлено [20], что их сродство к электрону определяется только одним арилфталимидным фрагментом независимо от строения ариленовой группировки.

В то же время при изучении спектров поглощения комплексов с переносом заряда (КПЗ) ряда ароматических полиимидов с сильным органическим акцептором электрона *п*-хлоранилом было показано [21], что максимумы полос переноса заряда полиимидов на основе одного диамина и различных диангидридов практически не зависят от строения диангидрида (табл. 5.2), что указывает на отсутствие существенного влияния диимидного фрагмента на потенциал ионизации полиимида.

Эти результаты и другие, которые рассмотрены ниже, показывают, что цепи ароматических полиимидов состоят из слабо взаимодействующих по механизму π-сопряжения чередующихся структурных элементов различной электронной природы — электронодонорных ариленовых остатков диаминов и электроноакцепторных диимидных фрагментов. Они также дают основание считать, что низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО), определяющая электроноакцепторные свойства, практически полностью локализована на диимидных фрагментах (это подтверждается также исследованием спектра ЭПР анион-радикалов модельных соединений [22]), тогда как высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО), определяющая донорные свойства, локализована преимущественно в пределахариленового остатка диамина. Таким образом, строение полиимидных цепей схематически может быть представлено следующим образом: ~А—Д—А—Д—А—Д—А—Д~.

Слабое π-электронное взаимодействие акцепторных и донорных фрагментов в полиимидной цепи допускает возможность внутримолекулярных электронных переходов с переносом заряда между практически локализованным ВЗМО и НВМО, что является одной из причин глубокой окраски полиимидов. Другой возможной причиной, обусловливающей не только окраску [21, 23, 24], но и комплекс электронных свойств ароматических полиимидов [23], а также некоторые другие их свойства, считается межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие структурных элементов полиимидных цепей по типу КПЗ, как это схематически показано на рис. 5.1 для полипиромеллитимида из 3,6-диаминокарбазола. При близких размерах и форме акцепторных и донорных фрагментов полиимидные макромолекулы комплементарны друг к другу, и этим обеспечивается возможность плотной упаковки с множественным межцепным Д—А-взаимодействием.

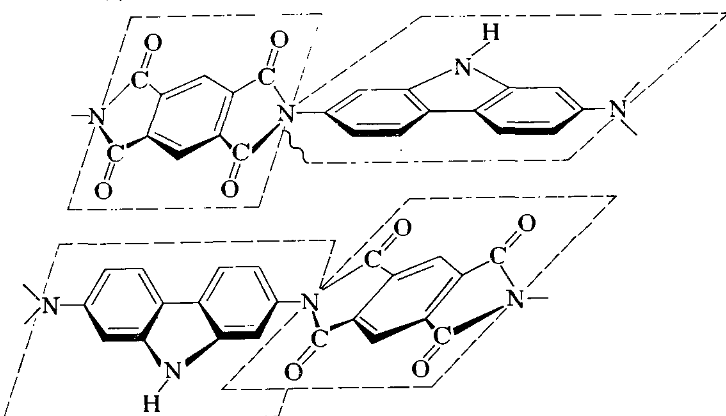


Рис. 5.1. Возможное строение межмолекулярных КПЗ в ароматических полиимидах

5.1.2. ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА

Ароматические диимиды, такие, как пиромеллитимид и диметилпиромеллитимид, как и соответствующие диангидриды, образуют КПЗ с ароматическими и гетероциклическими донорами электрона, обладающие в твердом виде интересными фотополупроводниковыми и спектрально-люминесцентными свойствами [25—28]. В то же время ариленовые соединения, соответствующие остаткам диаминов в полиимидах, хорошо известны как доноры, образующие КПЗ с различными органическими акцепторами электрона, в том числе с имидами и ангидридами. Таким образом, предположение о КПЗ между структурными элементами цепей ароматических полиимидов основано на существовании КПЗ низкомолекулярных модельных соединений.

Нерастворимость подавляющего большинства ароматических полиимидов затрудняет изучение их донорных и акцепторных свойств обычно применяемыми методами, поэтому основные выводы об этих свойствах были получены при исследовании низкомолекулярных модельных соединений. Исключение составляет изучение электронодонорных свойств полиимидов, осуществленное путем исследования их КПЗ с сильными органическими акцепторами, главным образом с *п*-хлоранилом [21]. В этом случае благодаря устойчивости акцепторов к нагреванию и их относительно слабой летучести возможно получение КПЗ непосредственно в полиимидных пленках при проведении термической циклизации соответствующих полиамидокислот в присутствии акцепторов. Для полиимидов с дифениленовыми остатками диаминов, содержащих гетероатомные группировки между фенильными ядрами выявлены по разности спектров поглощения

[Структурная формула: —N(CO)₂[арен](CO)₂N—C₆H₄—X—C₆H₄—] II

где $X = CH_2$, O, S, NH, NMe, NPh; [арен] — бензольное кольцо или Y-связанные бифенильные фрагменты, $Y = O$, SO_2, CO.

пленок полосы КПЗ с *п*-хлоранилом, максимумы которых приведены в табл. 5.2. Энергии максимумов полос переноса заряда линейно изменяются соответственно изменению потенциалов ионизации соответствующих дифенильных соединений и практически не зависят от структуры диангидридов, использованных при синтезе полиимидов. Электронодонорные свойства ариленовых остатков диаминов в полиимидах несколько изменяются по сравнению со свойствами соответствующих дифенильных соедине-

Таблица 5.3. Сродство к электрону (A_e) N,N′-дифенилдиимидов ароматических тетракарбоновых кислот

PhN(CO)₂Ar(CO)₂NPh

Исходная тетракарбоновая кислота	A_e, эВ
Пиромеллитовая	1,67
Нафталин-1,4,5,8-	1,91*
Бензофенон-3,4,3′,4′-	1,46
Дифенилсульфон-3,4,3′,4′-	1,46
Азобензол-3,4,3′,4′-	1,77
Дифенилоксид-3,4,3′,4′-	1,12
Дифенилсульфид-3,4,3′,4′-	1,22
Диметилдифенилсилан-3,4,3′,4′-	1,09
Дибензтиофен-9,9-диоксид-2,3,6,7-	1,68
9,10-Диазафенантрен-2,3,6,7-	1,69
Дибензофуран-2,3,6,7-	1,19

* A_e оценено по данным [19].

ний: их потенциалы ионизации в среднем на ~0,3 эВ выше, что объясняется влиянием имидных заместителей. Провести аналогичное исследование электроноакцепторных свойств полиимидов с использованием добавок доноров электрона не удается из-за летучести и термической нестабильности последних.

Соединениями, моделирующими электроноакцепторные диимидные фрагменты полиимидных цепей, являются N,N′-дифенилдиимиды и незамещенные диимиды ароматических тетракарбоновых кислот. Их акцепторные свойства изучали в ряде работ [23, 25, 29]. Сродство к электрону N,N′-дифенилдиимидов согласно результатам полярографического исследования [29] (табл. 5.3) в зависимости от их химической структуры изменяется в пределах от ~1,1 до 1,9 эВ (при нормировке по абсолютному значению A_e=2,45 эВ для *n*-хлоранила [30]. Для N-фенилфталимида, который соответствует дифенилдиимиду с бесконечно длинной и полностью устраняющей возможность π-сопряжения мостиковой группировкой между бензольными ядрами, A_e = 1,01 эВ. Наибольшими A_e обладают дифенилдиимиды, имеющие конденсированное строение: для дифенилдиимидов пиромеллитовой и дибензтиофендиоксидтетракарбоновой кислот значения A_e равны ~1,7 эВ, а для дифенилдиимида нафталинтетракарбоновой кислоты A_e достигает 1,91 эВ. Меньшие значения A_e имеют дифенилдиимиды с мостиковыми группами между N-фенилфталимидными фрагментами; в случае электроноакцепторных CO- и SO_2-мостиков A_e составляет 1,46 эВ. Мостиковые гетероатомы, имеющие неподеленные пары или способные к $p\pi, d\pi$-взаимодействию, приводят к дальнейшему понижению A_e, которое, однако, остается всегда выше, чем A_e N-фенилфталимида. Значения A_e N,N′-дифенилдиимидов и незамещенных диимидов в среднем ниже A_e соответствующих диангидридов на ~0,2 и ~0,3 эВ [29].

Полярографическое исследование растворимых кардовых полиимидов общей структуры

III

(где диимидный фрагмент тот же, что и в структуре II; R — остаток фталида, флуорена или другой кардовый остаток) показало [29], что A_e этих полимеров практически не отличается от значений A_e соответствующих N,N′-дифенилдиимидов. В соответствии с рассмотренными выше другими экспериментальными данными, в частности с отсутствием заметного влияния электронодонорных заместителей в фенильном кольце на A_e N-арилфталимидов, такую зависимость A_e полимеров и низкомолекулярных соединений можно распространить и на другие ароматические полиимиды.

Спектроскопическое исследование КПЗ N,N′-дифенилдиимидов и незамещенных диимидов затруднительно вследствие пониженной растворимости этих соединений даже в полярных растворителях и невысоких значений A_e, что приводит к перекрыванию полос КПЗ с собственным поглощением компонентов. В ряде случаев образование КПЗ подтверждено [23, 29] появлением широких бесструктурных полос переноса заряда и линейными зависимостями максимумов этих полос от *I* донора и A_e акцептора:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = I - A_e - \frac{e^2}{\varepsilon r} - C, \qquad (1)$$

где e — заряд электрона; r — расстояние между компонентами в комплексе; C — постоянная доля однотипных по структуре доноров и акцепторов.

Обнаружение таких линейных зависимостей (необязательно с наклоном, равным 1) указывает на донорно-акцепторное взаимодействие, а в случае взаимодействия двух компонентов — на образование КПЗ.

Оценки значений A_e различных диимидов по спектрам их КПЗ совпадают со значениями, полученными из полярографического исследования [23]. Такие же результаты получены и при исследовании КПЗ растворимых кардовых полиимидов [29, 31]. На рис. 5.2 приведены спектры поглощения КПЗ кардового полипиромеллитимида с рядом низкомолекулярных доноров электрона при одном и том же мольном содержании доноров и акцептора в растворе. Установлены линейные зависимости максимумов полос переноса заряда от *I* доноров и от A_e кардовых по-

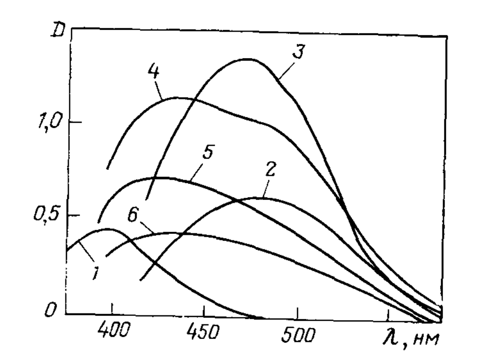


Рис. 5.2. Спектры поглощения КПЗ полипиромеллитимида на основе 3,3-бис(*п*-аминофеил)фталида с нафталином (*1*), антраценом (*2*), пиреном (*3*), N-метилкарбазолом (*4*), полиэпоксипропилкарбазолом (*5*) и поливинилкарбазолом (*6*) при одинаковой молярной концентрации доноров и одной и той же концентрации полиимида

лиимидов с одним и тем же донором [29, 31]. Показано также [31] образование кардовыми полиимидами КПЗ не только с N-метилкарбазолом, но и с его высокомолекулярными аналогами — поливинилкарбазолом и полиэпоксипропилкарбазолом; для системы кардовый полипиромеллитимид — поливинилкарбазол обнаружен кооперативный «полимерный» эффект, заключающийся в резком увеличении константы равновесия комплексообразования в системе полимер — полимер по сравнению с константой аналогичной системы полимер — низкомолекулярное соединение.

Прочность КПЗ диимидов с низкомолекулярными донорами и способность образующихся КПЗ к выделению из растворов в кристаллическом состоянии сильно зависят от строения как донора, так и акцептора. Наиболее прочные КПЗ образуют диимиды конденсированного строения с донорами, имеющими также конденсированную структуру и примерно равные размеры. В спектрах КПЗ наблюдается и более высокая интенсивность полос переноса заряда в растворе; интенсивность поглощения КПЗ этих же диимидов с дифенильными соединениями существенно ниже. Из растворов КПЗ N,N′-диметилпиромеллитимида удается выделить твердые комплексы только для доноров конденсированного строения, таких, как антрацен, карбазол, пирен; в случае же дифенильных донорных соединений (дифениламин и др.) из раствора выкристаллизовывается только малорастворимый акцептор даже при очень большом избытке донора [23].

Рассмотренные выше данные показывают, что ароматические полиимиды способны к образованию КПЗ как с донорами, так и с акцепторами электрона; они образуют КПЗ и с высокомолекулярными донорами даже при отсутствии структурного соответствия (комплементарности) полимерных цепей и наличии значительных стерических препятствий. Эти результаты являются существенным аргументом в пользу предположения об образовании КПЗ между структурными элементами цепей в самих ароматических полиимидах, впервые высказанного в [32] на основании сопоставления данных об окраске, растворимости, температурах плавления и ИК-спектрах большого числа модельных

имидных соединений и независимо в [21] по результатам исследования спектров поглощения полиимидов и их КПЗ.

Оптические свойства ароматических полиимидов определяются потенциалом ионизации *I* ариленового остатка диамина и A_e диимидного фрагмента. В рядах полипиромеллитимидов следующей структуры:

IV

X = CH_2, O, S, NH, NMe, NPh

V

X = O, NH, NMe

окраска углубляется от светло-желтой до интенсивной темно-красной при уменьшении *I* ариленового соединения, соответствующего остатку диамина, от 8,5 до 6,8 эВ [21, 23, 33]. Это углубление окраски находит отражение в закономерных изменениях спектров поглощения пленок полипиромеллитимидов, примеры которых даны на рис. 5.3. В видимой области спектров этих полиимидов можно видеть поглощение низкой интенсивно-

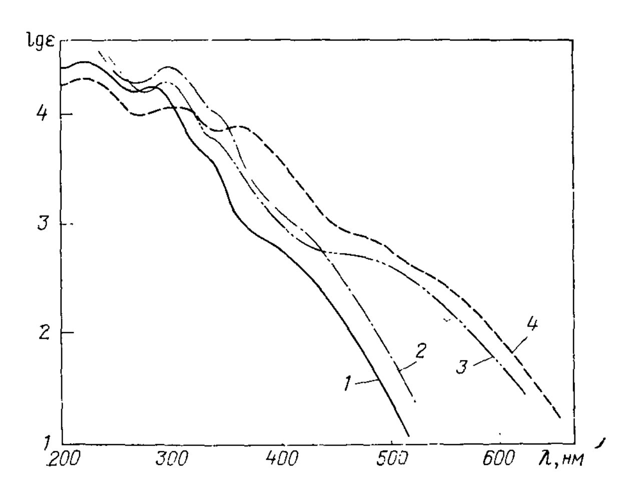


Рис. 5.3. Спектры поглощения полипиромеллитимидов на основе 4,4′-диаминодифенилоксида (*1*), 2,6-диаминодибензофурана (*2*), 3,6-диаминокарбазола (*3*), и 4,4′-диаминодифениламина (*4*)

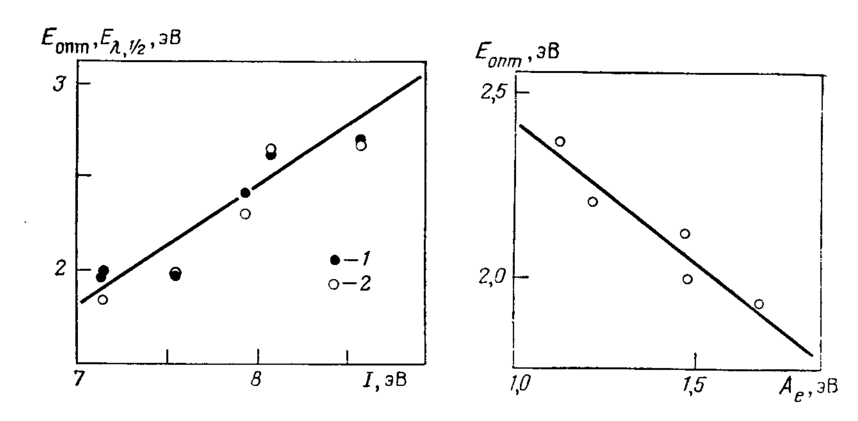


Рис. 5.4. Зависимость энергии края оптического поглощения $E_{опт}$ *(1)* и энергии активации фотопроводимости $E_{\lambda,1/2}$ *(2)* от потенциалов ионизации остатков диаминов (*I* оценен на основании данных [21])

Рис. 5.5. Зависимость энергии края оптического поглощения полиимидов на основе 4,4′-диаминотрифениламина от сродства к электрону A_e соответствующих N,N′-дифенилдиимидов

сти, край которого последовательно смещается в длинноволновую сторону при переходе от X=O к X=NH для полипиромеллитимидов обоих структурных типов. Это поглощение отсутствует в спектрах пиромеллитимида и соответствующих донорных соединений и может быть отнесено к переходам с переносом заряда. Действительно, граница оптического поглощения $E_{опт}$, определенная линейной экстраполяцией длинноволнового спада поглощения, приблизительно линейно зависит от *I* остатка диамина (рис. 5.4). Наблюдающиеся отклонения от линейности могут быть объяснены стерическими затруднениями, вызываемыми заместителями.

Поглощение полипиромеллитимидов в видимой области спектра, как можно видеть на примере полипиромеллитимида из 3,6-диаминокарбазола (см. рис. 5.3, спектр *3*), довольно близко соответствует поглощению КПЗ пиромеллитимида с соответствующими донорными соединениями и поглощению соответствующих N,N′-дизамещенных пиромеллитимидов, хотя и смещено в более длинноволновую область [23]. Длинноволновое смещение края поглощения полиимида по сравнению с поглощением КПЗ и модельных соединений может быть связано как с тем, что в полимере имеется более сильный акцептор, чем незамещенный пиромеллитимид, так и с меньшим расстоянием между компонентами комплекса в полимере.

Замена пиромеллитимида на менее электроноакцепторные диимиды при одном и том же остатке диамина приводит к гипсохромному сдвигу $E_{опт}$ в соответствии с уменьшением A_e диимида [21], как это можно видеть на примере полиимидов из 4,4′-диаминотрифениламина (рис. 5.5). Вполне объяснимым на основе донорно-акцепторного взаимодействия становится и гипсохромный сдвиг $E_{опт}$ в ряду полиимидов с диимидными фрагментами структуры I, отмеченный в [8]; в этом ряду наблюдается уменьшение A_e соответствующих диангидридов [1] и, следовательно, диимидов. Полиимиды кардовой структуры III слабо окрашены, и их поглощение в видимой области мало изменяется при замене диимидных фрагментов в полимерной цепи, что можно объяснить как отсутствием фрагментов с выраженными донорными свойствами в этих полиимидах, так и стерическими затруднениями для донорно-акцепторного взаимодействия в них.

Таким образом, результаты спектроскопического исследования ароматических полиимидов указывают, что оптическое поглощение в видимой области следует отнести к электронным переходам с переносом заряда. На основании значений *I* и A_e соединений, соответствующих структурным элементам полиимидной цепи, можно предсказывать оптические свойства вновь синтезируемых полиимидов, по крайней мере, для этой области спектра. Однако установить характер переходов с переносом заряда — внутри- или межмолекулярный — и относительный вклад внутри- и межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в наблюдаемое оптическое поглощение на основании только зависимостей от *I* и A_e невозможно, поскольку они имеют одинаковый характер в обоих случаях. Более детальное спектроскопическое исследование полиимидов с использованием поляризованного света, ориентированных образцов и т. д. для решения этой задачи пока не проведено; оно затрудняется также нерастворимостью полиимидов.

Спектроскопическое и структурное исследование модельных N-арилфталимидов, содержащих электронодонорные заместители [9, 34, 35], указывает, скорее, на внутримолекулярный характер оптических переходов с переносом заряда и на отсутствие или весьма слабое проявление межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. В этих работах, однако, были изучены соединения, содержащие слабый акцептор N-фталимид и слабые доноры электрона, не способные к образованию прочных КПЗ между собой; кроме того, при спектроскопическом исследовании очень разбавленных растворов модельных фталимидов [9, 34] невозможно заметить образование КПЗ даже при больших значениях констант равновесия комплексообразования. Следует обратить внимание на обнаружение двух взаимопереходящих кристаллических форм модельного соединения N-(3-карбазолил)фталимида, отличающихся по интенсивности, глубине окраски и другим физическим свойствам [23, 34]. Хотя кристаллическая структура глубоко окрашенной формы не установлена, в этом случае можно с достаточным основанием предположить межмолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие.

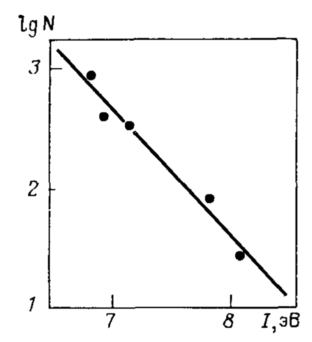


Рис. 5.6 Зависимость логарифма концентрации парамагнитных центров полипиромеллитимидов от потенциала ионизации дифенильных соединений, соответствующих остаткам диаминов

Ароматические полиимиды обнаруживают сигнал ЭПР в виде одиночной линии с полушириной, зависящей от химической структуры полимера [33]. Логарифм концентрации парамагнитных центров в полипиромеллитимидах структуры IV линейно возрастает с уменьшением *I* остатка диамина (рис. 5.6) [23]. Хотя природа парамагнитных центров не установлена, эта зависимость указывает на определенную связь парамагнетизма полиимидов с донорно-акцепторным взаимодействием в них.

5.1.3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОСОБЕННОСТИ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Важным структурным фактором, благоприятным для образования межцепных КПЗ, является комплементарность цепей ароматических полиимидов при взаимодействии друг с другом. Однако реализация соответствующей упаковки макромолекул может быть существенно затруднена в условиях твердофазного синтеза полиимидов из полиамидокислот даже в том случае, когда донорно-акцепторное взаимодействие превалирует над другими видами межмолекулярного взаимодействия. Последнее не исключено, хотя вклад переноса заряда в энергию образования слабых органических КПЗ незначителен, и она в основном определяется неспецифическими ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами донора и акцептора [36, 37]. Поэтому для решения вопроса о возможности образования межцепных КПЗ в ароматических полиимидах существенно важными являются установление характера упаковки макромолекул и количественный анализ сил взаимодействия между ними при различных возможных вариантах упаковки.

Результаты рентгенографических исследований полиимидов, полученные в основном на ориентированных волокнах и пленках, рассмотрены в монографии [1]. Предкристаллизационная упорядоченность в полиимидах и исходных полиамидокислотах отмечается уже в аморфных пленках и волокнах в процессе их получения; полиимидные пленки и волокна, подвергнутые специальной высокотемпературной обработке и ориентационной вытяжке, имеют высокую степень кристалличности. Способность полиимидов к упорядочению зависит от строения исходных диангидридов и диаминов, их размеров, наличия и числа шарнирных группировок в цепи, позволяющих ароматическим ядрам изменять ориентацию друг относительно друга при вытяжке. В изотропных пленках полиимидов, полученных термической циклизацией, степень кристалличности не превышает 50%, но обычно бывает существенно меньше или отсутствует.

Подробное исследование упаковки полиимидных макромолекул на основании данных рентгеноструктурного анализа и теоретических расчетов в приближении атом-атомных потенциалов и квантовохимическими методами выполнено для полипиромеллитимидов, содержащих остатки диаминов с жесткой структурой: *п*-фенилен, 4,4′-дифенилен, флуоренилен [5, 38—41]. Эти полимеры имеют жесткую стержневидную конформацию макромолекул. Для поли(*п*-фенилен)пиромеллитимида установлена паркетная объемно-центрированная упаковка цепей, при которой слои плотно упакованных пиромеллитимидных и *п*-фениленовых фрагментов чередуются друг с другом (послойная упаковка). Согласно расчету основным фактором, определяющим такую упаковку, является сильное дисперсионное взаимодействие пиромеллитимидных фрагментов [39] вследствие коротких межатомных расстояний, впервые указанных в [42]; *п*-фениленовые фрагменты упакованы более рыхло, и их взаимодействие не вносит такого значительного вклада в полную энергию межмолекулярного взаимодействия. Квантовохимический расчет позволил детально проанализировать вклады различных видов взаимодействий; для оптимальной ориентации пиромеллитимидных фрагментов в элементарной ячейке и при учете взаимодействия ближайших соседей энергия их взаимодействия равна ~—92 кДж/моль [39]; экспериментальная оценка дает вдвое меньшее значение, что объясняется повышенной неупорядоченностью использованных образцов.

Очевидно, что послойная упаковка исключает возможность межцепного донорно-акцепторного взаимодействия типа КПЗ. Для поли(4,4′-дифенилен)пиромеллитимида, имеющего аналогичную упаковку, выполнен квантовохимический расчет как для послойной решетки, наблюдаемой экспериментально, так и для предполагаемой смешанной, в которой ариленовые и диимидные фрагменты соседних цепей в той же элементарной ячейке расположены друг против друга, что обеспечивает необходимые условия для донорно-акцепторного взаимодействия [40, 41]. С учетом взаимодействий дальнего порядка рассчитанные полные энергии межмолекулярного взаимодействия были —199,5 и —182,3 кДж/моль соответственно [41]. При расчете методом атом-атомных потенциалов были получены по существу одинаковые значения, —155,3 и —156 кДж/моль, для обоих случаев. Таким образом, хотя квантовохимический расчет в соответствии с данными эксперимента показывает предпочтительность послойной упаковки, ее различие по энергии со смешанной, допускающей образование межцепных КПЗ, не слишком велико, особенно если учесть приближенный характер использованных полуэмпирических методов и неизбежные при таком расчете упроще-

ния. Кроме того, исследованные полипиромеллитимиды содержат в цепи слишком слабые доноры (бензол, дифенил), небольшие по размеру, и имеют жесткую структуру цепи.

Для более крупного ариленового остатка флуоренилена, по размеру и форме близкого к пиромеллитимиду, наряду с послойной предполагается возможной и смешанная упаковка [38]. Полипиромеллитимид относится к полиимидам с конденсированными остатками диаминов структуры IV и содержит среди них наиболее слабый донор; поэтому можно ожидать, что для других полипиромеллитимидов IV предпочтительной может быть смешанная упаковка; к сожалению, для этих полимеров пока отсутствуют рентгеноструктурные данные. Определенным аргументом в пользу образования межцепных КПЗ в этих полиимидах является получение из растворов в малополярных растворителях кристаллических КПЗ замещенных пиромеллитимидов с карбазолом и другими донорами конденсированного строения [23]; если бы энергия взаимодействия малорастворимых пиромеллитимидов превосходила энергию образования КПЗ с этими донорами, то наблюдалась бы кристаллизация не КПЗ, а самих пиромеллитимидов.

Определены элементарные ячейки и другие параметры кристаллической структуры для ряда других ориентированных полиимидов, в том числе и для полипиромеллитимидов, содержащих дифенильные соединения в качестве остатков диаминов [1], однако ни для одного из них не выполнено анализа упаковки макромолекул, как для рассмотренных выше жесткоцепных полипиромеллитимидов. Электронно-микроскопическое исследование ламеллярных складчатых микрокристаллов поли-(4,4'-гидроксидифенилен)-пиромеллитимида, полученных при термической циклизации соответствующей полиамидокислоты в растворе [43], указывает, по-видимому, на послойную складчатую упаковку макромолекул, причем складки образуются в незациклизованных амидокислотных звеньях.

Одной из главных причин образования послойной упаковки считается сильное межмолекулярное взаимодействие диимидных фрагментов полиимидных цепей. Детальный анализ межатомных расстояний в слоях диимидных фрагментов [42] показал, что, как и в кристаллах пиромеллитимида [44], в полиимидах имеются резко уменьшенные расстояния между карбонильными группами соседних имидных циклов, равные $0,274 \div 0,308$ нм при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов С и О, равной 0,316 нм.

Можно указать еще на одну возможную причину преимущественного образования послойной упаковки в термически циклизованных полиимидах. В пленках исходных полиамидокислот амидокислотные фрагменты соседних цепей должны ориентироваться друг против друга вследствие образования между ними водородных связей. В ходе циклизации эти связи исчезают, однако перемещение цепей относительно друг друга, необходимое для образования смешанной упаковки, заторможено в твердой фазе ввиду необходимости согласованного преодоления энергетических барьеров при отсутствии существенного выигрыша в энергии в конечном состоянии; таким образом, уже в исходном неориентированном полимере фиксируется заготовка для послойной кристаллической упаковки.

Необходимо отметить, что до сих пор структурному исследованию подвергались полиимиды, у которых фрагменты цепей в виде свободных соединений не способны к образованию между собой кристаллических КПЗ, за исключением рассмотренного выше полифлуорениленпиромеллитимида [38]. Этот полиимид и, вероятно, другие подобные полиимиды характеризуются высокими значениями межмолекулярного взаимодействия, $167 \div 192$ кДж/моль по сравнению с $12 \div 46$ кДж/моль для поли-(4,4'-оксидифенилен)-пиромеллитимида, определенными из энергий активации механического разрушения [45]. Таким образом, вопрос о существовании межцепных КПЗ в кристаллически упорядоченных ароматических полиимидах остается пока открытым и требует новых структурных исследований с выбором подходящих объектов.

На возможность образования межцепных КПЗ в аморфном состоянии полиимидов указывает их способность к образованию КПЗ как с донорами, так и с акцепторами электрона, в том числе и с соединениями, моделирующими акцепторные и донорные фрагменты полиимидных цепей [23]. Получены и прямые доказательства образования межцепных КПЗ в смешанных полиимидных пленках. В [23] отмечено углубление окраски смешанных пленок полиимидов, один из которых содержит диимидные фрагменты с повышенным значением A_e, а другой — ариленовые фрагменты с низким I; эти пленки были получены из смесей полиамидокислот, и поэтому нельзя исключить возможности образования смешанного полиимида в процессе термической циклизации вследствие реакции переамидирования, связанной с нестабильностью полиамидокислот при нагревании. Однако углубление окраски наблюдается и в циклизованных смешанных пленках, полученных из растворимого кардового полипиромеллитимида и полиамидокислот, содержащих в цепи электронодонорные ариленовые остатки диаминов (N-метилкарбазол, дифениламин, трифениламин и др.); в этом случае термическое переамидирование исключено. Выделенные из спектров смешанных пленок полосы поглощения подобны по форме и положению максимумов полосам переноса заряда в соответствующих модельных КПЗ и совпадают по положению с хвостовым поглощением соответствующих полипиромеллитимидов.

5.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Донорно-акцепторные взаимодействия играют исключительно важную роль как в темновой проводимости, так и фотогенерации носителей тока в низкомолекулярных и полимерных органических полупроводниках [3, 4], поскольку при наличии таких взаимодействий в одном акте возбуждения образуются заряды противоположного знака на разных молекулярных центрах. При этом существенно важным является донорно-акцепторное взаимодействие не только в основном состоянии, но и в возбужденном, приводящее к образованию возбужденных состояний с переносом заряда — эксиплексов — при достаточно близком соседстве доноров и акцепторов, не взаимодействующих в основном состоянии. Такую же роль донорно-акцепторные взаимодействия могут играть и в полиимидах, определяя процессы генерации носителей в этих полимерах и их электрические и фотоэлектрические свойства. В последние годы появился ряд исследований, посвященных изучению электрических и фотоэлектрических свойств полиимидов, однако сделанные в них на основании экспериментальных данных выводы о природе носителей тока и механизмах их генерации и транспорта часто противоречивы, что вызывает необходимость в обобщающем критическом рассмотрении полученных результатов с учетом структурно-химических особенностей ароматических полиимидов и прежде всего их донорно-акцепторной природы.

5.2.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

По значению удельного электрического сопротивления ρ ароматические полиимиды являются типичными диэлектриками; характерные значения ρ для полиимидов лежат в интервале 10^{15}—10^{18} Ом·см при комнатной температуре. Проиллюстрируем диэлектрические свойства полиимидов на примере поли(4,4′-оксидифенилен)пиромеллитимида, выпускаемого фирмой «Дюпон» (США) в виде пленки под коммерческим названием Каптон Н [1]:

Объемное сопротивление, Ом·см .	10^{18} (25 °C); 10^{14} (200 °C)
Поверхностное сопротивление, Ом .	10^{16} (25 °C)
Диэлектрическая проницаемость (1 кГц)	3,5 (25 °C); 3,0 (200 °C)
Фактор диэлектрических потерь (1 кГц)	0,003 (25 °C); 0,002 (200 °C)
Напряжение пробоя при толщине 25 мкм, кВ (60 Гц)	7,0 (25 °C); 10,8 (—196 °C); 5,6 (200 °C)

До ~200 °C диэлектрические свойства слабо изменяются с ростом температуры и с изменением частоты; при более высоких температурах наблюдаются изменения, носящие до ~300÷350 °C в основном обратимый характер; наблюдающиеся иногда необратимые изменения связаны с изменениями физической структуры образцов, а не с деструктивными процессами. Пленки полипиромеллитимида Каптон Н (и близкого к нему по свойствам и идентичного по химической структуре отечественного полиимида ПМ) явились основным объектом при исследовании природы электрофизических свойств полиимидов; далее мы будем сокращенно называть этот полимер «полипиромеллитимид» (ППИ) в отличие от других полиимидов.

В полимерах, как и в других материалах, удельная электропроводность σ может быть представлена в виде

$$\sigma = en\mu, \qquad (2)$$

где e — заряд электрона; n — концентрация носителей тока в единице объема; μ — средняя эффективная подвижность носителей.

По природе носителей тока электропроводность полимеров может быть электронной и ионной; она может быть также собственной, примесной или обусловленной инжекцией носителей из электродов. Для полимерных диэлектриков в настоящее время отсутствуют прямые и надежные методы определения концентрации и подвижности темновых носителей тока, и выводы о механизме их электропроводности могут быть сделаны лишь на основе сопоставления экспериментальных зависимостей σ или плотности тока i от напряженности приложенного электрического поля, температуры, а также от давления и частоты с зависимостями, выведенными для тех или иных теоретических моделей электропроводности [46—48].

Независимость величины σ от напряженности поля E в полимерных диэлектриках часто указывает на ионный механизм проводимости, обусловленной диффузией ионов в электрическом поле; омическое поведение обычно наблюдается при низких значениях E. В этих условиях, однако, проводимость может быть и электронной (например, при наличии примесей с очень низкими потенциалами ионизации). Прямым доказательством ионной природы носителей тока может быть выделение на электродах продуктов электролиза, но для полимерных диэлектриков, в том числе для полиимидов с их очень низкими значениями σ, такое исследование трудно выполнить ввиду незначительности заряда, прошедшего через цепь при доступной длительности эксперимента.

В области высоких значений E диффузионный механизм ионной проводимости может дополниться или замениться прыжковым, при котором зависимость i от E определяется выражением [49]

$$i = 2qna\nu \exp[-U/(kT)] \quad \mathrm{sh}\,[qEa/(2kT)], \qquad (3)$$

где q — заряд иона; n — концентрация ионов; a — расстояние ионного прыжка; U — высота барьера между начальным и конечным положениями прыжка; ν — частота попыток ухода иона из потенциальной ямы, в которой он находится.

Поскольку концентрация ионов предполагается не зависящей от E, данная зависимость характеризует изменение эффективной подвижности с изменением E и температуры. В области высоких электрических полей ($qEa \gg 2kT$) плотность тока i может быть приближенно выражена

$$i = i_0 \exp[qEa/(2kT)], \quad (4)$$

где $i_0 = qna\nu \exp[-U/(kT)]$.

В области низких полей зависимостью от E можно пренебречь и остается только температурная зависимость подвижности. Подчинение тока, протекающего через полимер, зависимостям (3) и (4) не обязательно свидетельствует о ионном механизме электропроводности, так как аналогичным выражением описывается зависимость подвижности от E и в случае прыжковой электронной проводимости [48].

Для электронной проводимости в области высоких значений E рассматриваются два основных механизма, определяющих зависимость от E: эффект Шоттки и эффект Пула — Френкеля [47—49]. Модели Шоттки и Пула — Френкеля, описывающие эти эффекты, являются довольно грубыми приближениями к описанию реальных процессов проводимости; фактически они относятся к генерации носителей тока, но не к их транспорту; предполагается, что носитель, попавший в зону проводимости диэлектрика, свободно проходит через образец. Тем не менее эти модели довольно широко используют для анализа экспериментальных данных об электропроводности.

Эффект Шоттки заключается в эмиссии электронов из металлического катода в зону проводимости полимера через барьер на границе металл — полимер при совместном действии приложенного электрического поля и температуры; плотность тока в этом случае равна

$$i = i_0 \exp[-(W_{Ш} - \beta_{Ш}\sqrt{E})/(kT)], \quad (5)$$

где $W_{Ш}$ — работа выхода электрона из металла в полимер в отсутствие поля; $\beta_{Ш}\sqrt{E}$ — ее уменьшение под действием поля; $\beta_{Ш} = [e^3/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)]^{1/2}$; e — заряд электрона; ε_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме; ε — диэлектрическая проницаемость полимера.

Аналогичное выражение может быть записано и для эмиссии дырок из анода в валентную зону полимера. Механизм эффекта Шоттки, таким образом, описывает ток через полимер, обусловленный инжектированными носителями.

Эффект Пула — Френкеля состоит в ионизации молекул примеси с более низким потенциалом ионизации, чем у молекул основного вещества, или в высвобождении электрона из ловушки под действием электрического поля и температуры с забросом электрона в зону проводимости полимера и описывается выражением

$$i = i_0 E \exp[-(W_{Ф} - \beta_{Ф}\sqrt{E})/(kT)], \quad (6)$$

где $W_{Ф}$ — энергия ионизации в отсутствие поля; $\beta_{Ф}\sqrt{E}$ — ее уменьшение в электрическом поле; $\beta_{Ф} = [e^3/(\pi\varepsilon_0\varepsilon)]^{1/2}$.

Предполагается, что ион, образующийся при ионизации примеси, остается неподвижным и не принимает участия в проводимости; в этом случае $\beta_{Ф} = 2\beta_{Ш}$ и график зависимости $\ln i$ от $\sqrt{E}$ будет иметь вдвое больший наклон, чем в случае эффекта Шоттки. В том же случае, когда оба образующихся при ионизации заряда принимают участие в проводимости (как в собственном полупроводнике) и вносят в нее одинаковый вклад, в формуле (6) следует заменить kT на $2kT$, и наклоны графиков по (5) и (6) будут одинаковыми, если не учитывать слабой линейной зависимости от E в выражении (6). При неодинаковом вкладе носителей могут быть и промежуточные случаи.

Высокие термо- и теплостойкость ароматических полиимидов в сочетании с высокой электрической прочностью дают возможность изучать их электрические свойства в весьма широком интервале температур и напряженностей поля; для большинства других полимеров такая возможность отсутствует. Различия в термической предыстории образцов полиимидов, степени чистоты, а также в условиях измерения затрудняют сравнение абсолютных значений σ, полученных в разных работах; поэтому решающее значение для установления механизма имеет характер зависимостей электропроводности от напряженности поля, температуры и давления.

Показано [50], что электропроводность сухих и влажных образцов пленки ППИ Каптон в области низких полей ($E \leqslant 4$ кВ/см) имеет омический характер. На этом основании предложен ионный механизм проводимости; при этом в сухом полиимиде носителями тока предполагаются протоны из остаточных незациклизованных амидокислотных звеньев, а во влажных — ионы, образующиеся при электролитической диссоциации примесей вследствие увеличения ε в присутствии воды. Методом ионной хроматографии действительно были определены примесные ионы в пленке Каптон, оценена их максимальная концентрация ($n_0 \approx 2{,}6 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$) при 100%-ной степени диссоциации). Энергия активации электропроводности, рассчитанная для интервала температур 65—125 °С по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/(kT)], \quad (7)$$

составила 1,36÷1,44 эВ для сухих образцов и 0,67÷0,81 эВ для влажных; последние значения близки к типичным для ионной электропроводности в других полимерах [50].

Ионная природа электропроводности во влажных образцах ППИ при низких температурах и в низких полях, по-видимому, не вызывает сомнений. Равновесная увлажняемость ППИ определяется относительной влажностью окружающей атмосферы [50] и достигает ~8% при 98%-ной влажности [51]. В большинстве рассматриваемых работ измерения электропроводности

выполнены на сухих образцах, предварительно подвергнутых термообработке, и преимущественно в вакууме; вопрос о природе носителей тока в них нельзя считать решенным даже для области низких температур.

В ряде работ [33, 52—54] показано, что в области температур выше ~200 °С наблюдается резкое увеличение электропроводности пленок ППИ и диэлектрических потерь, что указывает на изменение механизма проводимости. Если в области более низких температур значения E_a, рассчитанные по (7), лежат в интервале 0,45÷1,44 эВ для образцов ППИ разного происхождения, то при температурах ⩾200 °С значения E_a выше и лежат в более узком интервале 1,30—1,53 эВ по данным разных авторов [33, 49, 52—55]. Предположено [53, 54], что перегиб в зависимости $\lg\sigma$ от $1/T$ в области 200 °С связан с переходом от примесного, по-видимому, ионного механизма проводимости к электронному собственной природы.

Важное подтверждение электронного механизма электропроводности ППИ и других ароматических полиимидов получено [56, 57] при исследовании влияния высокого давления (до 800 МПа) в области температур от комнатной до 300 °С. Показано, что электропроводность ППИ в отличие от других исследованных полимерных диэлектриков при наложении давления в области температур выше 180 °С резко возрастает; одновременно увеличиваются и диэлектрические потери, связанные с проводимостью. Наблюдается увеличение проводимости под давлением и в области более низких температур. Эти результаты указывают на электронный механизм электропроводности в ППИ, так как при ионной проводимости высокое давление должно приводить к прямо противоположному эффекту вследствие уменьшения свободного объема, необходимого для движения ионов. Интересно отметить, что перегиб в температурной зависимости электропроводности ППИ, наблюдающийся вблизи 200 °С, смещается с ростом давления в сторону более низких температур, вплоть до 160 °С [56]; это указывает на отсутствие связи перегиба в зависимости $\lg\sigma$ от $1/T$ с каким-либо физическим переходом в ППИ (температуры таких переходов должны возрастать, а не уменьшаться с ростом давления) и свидетельствует об изменении механизма электропроводности [52, 53]. Электронная составляющая проводимости существенна и в области более низких температур; ее соотношение с ионной составляющей в этой области, по-видимому, определяется степенью чистоты и влажности исследуемого образца полимера.

Определенные выводы относительно механизма электропроводности могут быть сделаны на основе изучения зависимостей тока от напряженности электрического поля E. Омический характер электропроводности ППИ в области 100÷200 °С сохраняется и при более высоких полях, до ~100 кВ/см [49, 58]. При $E>100\div150$ кВ/см и при более высоких температурах линейное отношение между током i и E утрачивается и, как показано в [49, 55, 58, 59], в этой области линейной оказывается зависимость $\ln i$ или $\ln\sigma$ от $\sqrt{E}$, достаточно хорошо выполняющаяся в широком интервале значений E и температур, что указывает на возможное действие эффектов Шоттки или Пула — Френкеля.

Расчет диэлектрической проницаемости ε из экспериментальных зависимостей, являющийся критерием применимости этих механизмов, показывает [49, 55, 58], что эффект Шоттки (5) не может быть основным действующим механизмом ввиду малости рассчитанных значений ε по сравнению с непосредственно измеренными. Расчет по (6) дает значения ε на ~40% больше, чем экспериментальные, хотя их зависимость от температуры является примерно такой же [55, 58]; на этом основании делается вывод о том, что эффект Пула — Френкеля в чистом виде в пленках ППИ также не наблюдается. Однако, как уже указывалось выше, при участии в проводимости зарядов обоих знаков с разным вкладом могут быть получены реальные значения ε. По измерениям термо-э. д. с. [53] знак заряда основных носителей тока в ППИ и других полипиромеллитимидах положительный, т. е. основными носителями являются дырки; это не исключает определенного вклада электронов в проводимость.

Эффект Пула — Френкеля с учетом сказанного выше достаточно хорошо описывает наблюдаемую полевую зависимость электропроводности ППИ, что указывает на предпочтительную генерацию носителей в объеме полимера. Энергии активации электропроводности E_a, рассчитанные по температурной зависимости интерсепта в графиках $\ln i$ от $\sqrt{E}$, имеют значения 1,50÷÷1,53 эВ [55], т. е. существенно большие, чем определенные в других работах для этой же области температур, что происходит из-за учета поправки, связанной с уменьшением E_a в электрическом поле.

Против механизма Пула — Френкеля в ППИ свидетельствует наличие независящего от температуры члена в множителе, выражающем полевую зависимость i [55], или даже отсутствие зависимости наклонов графиков $\ln i$, $\sqrt{E}$ от $1/T$ [58]. Предположили [55], что проводимость в пленках ППИ осуществляется не посредством перехода носителей через энергетический барьер согласно (5) или (6), а преимущественно путем термически стимулируемого туннелирования [60] из состояний, расположенных выше уровня Ферми в металле катода или в полиимиде.

В некоторых работах [49, 58, 59, 61] указывается, что зависимость $\ln i$ от E может быть также вполне удовлетворительно представлена соотношением (4) или даже зависимостью (3); на этом основании высказано предположение [49, 58, 61], что в области высоких значений E электропроводность в ППИ осуществляется посредством ионных прыжков. Рассчитанные по (4) или (3) из экспериментальных данных расстояния ионных прыжков составляют 8,0÷11,5 [49], 5,0÷6,0 [49, 55], 5,0÷5,9

[58] и даже 25,2÷27,4 нм [61]. Прыжки на столь большие расстояния таких массивных частиц, как ион (даже протон), в среде твердого полимера нам представляются маловероятными. Увлеченность авторов работы [58] гипотезой ионных прыжков привела к тому, что, получив [62] аналогичные полевые зависимости для фототока в ППИ, они предположили механизм фотопроводимости ионным, хотя фотопроводимость является сугубо электронным явлением.

Более обоснованным представляется электронный прыжковый механизм, предложенный для полиимидов в [59, 63]; полевая зависимость подвижности электронов при прыжковом механизме, как указывалось выше, выражается [48] совершенно аналогично (3) и (4). Прыжковый транспорт электронов, по-видимому, наиболее вероятен в таком слабо упорядоченном твердом теле, как ППИ. Следует отметить, что соответствие экспериментальных данных механизмам Пула — Френкеля или термически ассистируемому туннелированию вовсе не исключает прыжковый транспорт электронов, так как эти механизмы относятся к двум последовательным стадиям процесса электропроводности — генерации и транспорту; возможно, поэтому нет полного соответствия экспериментальных данных какой-либо одной теоретической модели.

Вопрос о том, является ли электропроводность ароматических полиимидов собственной или обязанной примесям, может быть решен при изучении зависимости электропроводности этих полимеров от характеристик их молекулярной структуры. В [33, 53] исследована электропроводность ряда полипиромеллитимидов структуры IV. Эти полимеры имеют однотипное химическое строение и отличаются только мостиковой группой X в дифениленовом остатке диамина; все они получены методом термической циклизации.

Показано [33, 53, 54], что для этих полиимидов в области 200 °С наблюдается перегиб ($T_{пер}$) в зависимостях $\lg\sigma$ от $1/T$. Энергии активации E_1 и E_2 электропроводности, определенные для температур ниже и выше точки перегиба согласно (7), приведены в табл. 5.4. Можно видеть, что удвоенное значение E_2 очень близко к значению границы оптического поглощения $E_{опт}$, оцененной путем линейной экстраполяции длинноволнового спада в спектрах поглощения, для каждого из этих полиимидов, а также к значению оптической энергии активации по Моссу $E_{\lambda,1/2}$, определенному из спектра фотопроводимости. Разброс значений не превышает ±0,15 эВ (табл. 5.4).

Близкие практически совпадающие значения $2E_2$, $E_{опт}$ и $E_{\lambda,1/2}$ позволяют отнести исследованные полипиромеллитимиды к высокоомным полупроводникам с собственным типом проводимости и энергетической щелью, определяемой этими значениями [33]. Оценку величины щели, однако, необходимо уточнить, так как при определении энергии активации электропроводности не учитывалось ее уменьшение в электрическом поле.

Таблица 5.4. Электрофизические и оптические характеристики полипиромеллитимидов [33]

—X—	E_1, эВ	E_2, эВ	$T_{пер}$, °С	$E_{опт}$, эВ	$E_{\lambda,1/2}$, эВ	$\lambda_{макс}$ фототока, нм	I, эВ [64]*
CH_2	—	—	—	2,70	2,67	408	8,55
O	1,12	1,28	199	2,63	2,65	440	8,09
S	1,13	1,21	196	2,42	2,31*	500	7,80
NH	0,84	1,07	193	1,98	1,98*	520	7,14
NCH_3	0,84	1,06	192	1,96	1,86*	580	6,94
NPh	0,82	1,03	194	2,00	—	—	6,80

* Уточнены по экспериментальным данным.

Действительно, как уже указывалось выше, определение энергии активации для ППИ с учетом влияния поля дает значения 1,50÷1,53 эВ [55] и, таким образом, истинное значение энергетической щели должно быть на ~0,4 эВ больше и составлять 3,0÷3,1 эВ. По знаку термо-э. д. с. основными носителями тока в исследованных полиимидах являются дырки [53].

Из данных табл. 5.4 видно, что значения $2E_2$, $E_{опт}$ и $E_{\lambda,1/2}$ закономерно уменьшаются с уменьшением I дифенильного соединения, соответствующего ариленовому остатку диамина в исследованных полипиромеллитимидах. С учетом изменений, вносимых в I при введении дифенильных соединений в полиимидную цепь, соответствующая зависимость может быть удовлетворительно представлена линейным графиком (см. рис. 5.4), что указывает на непосредственную связь полупроводниковых свойств этих полимеров с донорно-акцепторным взаимодействием структурных элементов полиимидных макромолекул [23, 33].

Это предположение подтверждается также результатами исследования влияния давления на электропроводность ППИ и полиимидов следующей структуры [57]:

VI

где Y = CO (БЗФ), SO_2 (ДФС), O (ДФО).

Показано, что в случае БЗФ и ДФС, как и в ППИ, наблюдается увеличение проводимости под давлением, тогда как в случае ДФО — уменьшение [57]; таким образом, полиимид ДФО в отличие от других исследованных полиимидов обнаруживает, по-видимому, ионную проводимость. Для других полиимидов барические коэффициенты сопротивления $K = -(\partial \lg\rho/\partial P)_T$ имеют значения $7{,}90\cdot10^{-3}$ (ППИ), $3{,}95\cdot10^{-3}$ (БЗФ), $2{,}27\cdot10^{-3}$ (ДФС) $МПа^{-1}$, что приблизительно соответствует ряду уменьшения A_e

соответствующих дифенилдиимидов (см. табл. 5.3). Полиимид ДФО, содержащий в цепи наименее акцепторный диимид, обнаруживает ионную проводимость. Высокое давление приводит в полиимидах к увеличению числа межмолекулярных контактов и усилению перекрывания молекулярных орбиталей и, следовательно, к усилению донорно-акцепторного взаимодействия, что в итоге приводит к росту электропроводности.

Подытоживая рассмотрение литературных данных, можно сделать следующие выводы: электропроводность ароматических полиимидов, по крайней мере в области высоких температур, является электронной по природе носителей тока и собственной по механизму их генерации. Генерация носителей, по-видимому, определяется донорно-акцепторным взаимодействием структурных элементов полиимидных цепей: при низких температурах и особенно во влажных образцах существенным является вклад ионной проводимости.

5.2.2. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ДРУГИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ароматические полиимиды обладают хорошо выраженными фотополупроводниковыми свойствами: почти во всех исследованных случаях под действием света в области поглощения полимера наблюдается значительное, иногда на несколько порядков возрастание проводимости по сравнению с исходной темновой проводимостью. Фотопроводимость полиимидов была обнаружена в начале 70-х годов первоначально в рентгеновском диапазоне [65], а затем в видимой и близкой УФ-областях спектра [33, 54]; этим работам предшествовала патентная публикация [66], в которой полиимиды были заявлены как фотопроводники для электрофотографического копирования. В большинстве работ по исследованию фотопроводимости полиимидов использовались измерения фототока в ячейках типа сэндвич при освещении через один из электродов; в некоторых работах применялись электрофотографические или родственные методы, основанные на разрядке поверхностного потенциала под действием света.

При освещении пленки ППИ нефильтрованным светом ксеноновой лампы отношение фототока к темновому току ($i_{фото}/i_{темн}$) составляет $\sim 10^2$; при этом по знаку фото-э. д. с. (эффект Дембера) установлено, что основными носителями фототока являются дырки. Спектр фотопроводимости пленок ППИ имеет максимум при 442 нм, расположенный на длинноволновом спаде оптического поглощения [54]. Появление этого максимума объясняется поверхностной рекомбинацией в условиях сильного поглощения света и не связано с каким-либо максимумом в спектре поглощения. В работах [62, 67—69] для ППИ указывается максимум фототока при 460 нм и даже при 505 нм; такое смещение максимума связано с использованием более толстых пленок, чем в работах [33, 54]. Оптическая энергия активации фотопроводимости $E_{\lambda, 1/2}$, рассчитанная по методу Мосса [70], равна для ППИ 2,65 эВ, что почти совпадает со значениями границы оптического поглощения $E_{опт}$ и удвоенной величиной энергии активации электропроводности $2E_2$ (см. табл. 5.4). Близкое соответствие этих величин указывает на собственный характер темновой и фотопроводимости и на то, что оба эти явления обусловлены одними и теми же электронными переходами [54].

Существенно важным для выяснения природы фотоэлектрических свойств ароматических полиимидов является установление зависимости характеристик фотопроводимости от химического строения полиимидных цепей. При этом в связи с показанным выше донорно-акцепторным характером полиимидов особое значение имеют результаты исследования полимеров с закономерно изменяющимся строением как остатка диамина, так и диимидного фрагмента.

В работе [33] исследована фотопроводимость полипиромеллитимидов структуры IV с дифениленовыми остатками диаминов, имеющими различные мостиковые группы X. Как и в случае ППИ, который также входит в эту группу полиимидов, спектры фотопроводимости исследованных полимеров имеют максимумы на спаде длинноволнового поглощения (рис. 5.7). Значения $E_{\lambda, 1/2}$, определенные из этих спектров, совпадают в пределах $\pm 0,15$ эВ со значениями $E_{опт}$ и $2E_2$ (см. табл. 5.4), что указывает на собственный характер и общую природу темновой и фотопроводимости этих полиимидов. Линейная корреляция значений $E_{\lambda, 1/2}$ и максимумов фототока со значениями I полиимидов, определенными из спектров КПЗ с *n*-хлоранилом.

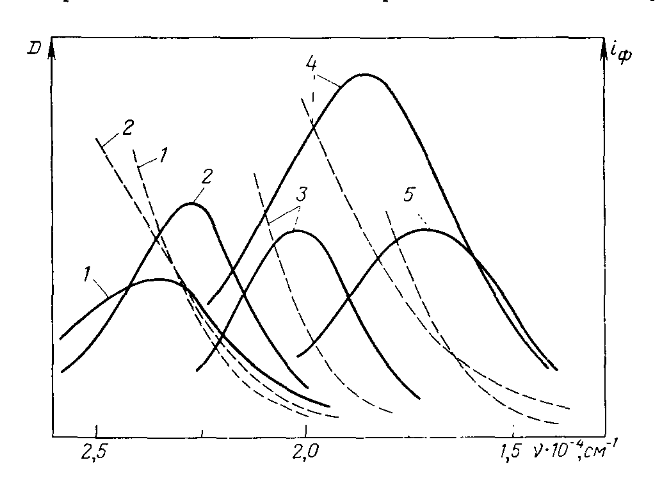


Рис. 5.7. Спектры фотопроводимости (сплошные линии) и края оптического поглощения (пунктир) полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилметана (*1*), 4,4'-диаминодифенилоксида (*2*), 4,4'-диаминодифенилсульфида (*3*), 4,4'-диаминодифениламина (*4*) и N-метил-4,4'-диаминодифениламина (*5*)

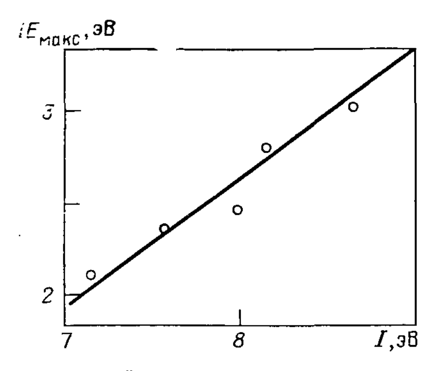


Рис. 5.8. **Зависимость энергии максимума фотопроводимости от потенциала ионизации остатка диамина (I оценен на основании данных работы [21])**

(см. табл. 5.2), свидетельствует о связи между процессами фотогенерации носителей тока в этих полимерах и донорно-акцепторным взаимодействием в них (см. рис. 5.4 и 5.8). Аналогичный характер носят изменения в спектрах фотопроводимости и при замене в полиимидной цепи пиромеллитимида на менее электроноакцепторные диимиды, т. е. с уменьшением A_e диимидного фрагмента при одном и том же остатке диамина.

В работе [71] исследована фотоэлектрическая чувствительность полипиромеллитимидов, имеющих остатки диаминов как линейного IV, так и конденсированного V строения, а также соответствующих полиимидов на основе диангидрида дифенилоксид-3,4,3′,4′-тетракарбоновой кислоты путем измерения фототока в ячейке типа сэндвич и электрофотографическим методом. Как видно из данных табл. 5.5, наиболее высокую фотопроводимость имеют полипиромеллитимиды структуры V, содержащие в качестве остатков диаминов карбазол и дибензофуран X=NH и O, для которых отношение $i_{фото}/i_{темн}$ достигает $\sim 10^4$. Для полипиромеллитимидов структуры IV это отношение, измеренное в тех же условиях, не превышало ~200. В связи с этим можно указать, что карбазол и дибензофуран образуют более прочные КПЗ с акцепторами, в том числе с пиромеллитимидом, чем их линейные аналоги [23].

Таблица 5.5. Электрофотографические и фотоэлектрические характеристики полипиромеллитимидов структур IV и V

Структура	—X—	$S_{1/2}^{-}\cdot 10^6$ *, $лк^{-1}\cdot с^{-1}$	$\lambda_{макс}$**, нм	$i_{фото}/i_{темн}$	I***, эВ
IV	—O—	7,9	440	80	8,09
V	—O—	14	480	$5\cdot 10^3$	7,90
IV	—S—	42	500	40	7,80
IV	—NH—	87	520	60	7,14
V	—NH—	91	540	10^4	7,56
IV	—NMe—	68	580	80	6,94
V	—NMe—	73	—	—	7,43
IV	—NPh—	270	—	—	6,80
IV	—CH_2—	—	408	200	8,55

* $S_{1/2}^{-}$ — интегральная электрофотографическая чувствительность.
** $\lambda_{макс}$ — максимум спектра фотопроводимости.
*** I донорных соединений, соответствующих остаткам диаминов.

При измерении фоточувствительности электрофотографическим методом получены различающиеся результаты: если по фотопроводимости полипиромеллитимиды структуры V намного превосходят полиимиды IV, то по фотоспаду поверхностного потенциала имеет место, скорее, обратное соотношение; при этом, однако, следует учитывать, что полиимиды V плохо заряжаются в коронном разряде [71], и поэтому возможна недооценка их фоточувствительности электрофотографическим методом. Хотя в целом исследованные в [71] полиимиды не обнаружили высокой электрофотографической чувствительности, важно отметить, что она достигается в видимой области без применения каких-либо сенсибилизаторов; некоторые из этих полиимидов имеют фоточувствительность, сравнимую с чувствительностью поливинилкарбазола или полиэпоксипропилкарбазола, сенсибилизированных тринитрофлуореноном.

Исключительно высокой фоточувствительностью обладают некоторые растворимые фотопроводящие полиимиды [72]. Область их чувствительности находится в близкой УФ- и сине-фиолетовой части спектра и в основном совпадает с поглощением главного хромофора в полимерной цепи, однако при замене слабоакцепторного диимидного фрагмента на более электроноакцепторный наблюдается смещение чувствительности в более длинноволновую область с появлением соответствующего слабого оптического поглощения в этой области. В этих полиимидах наблюдается довольно интенсивная эксиплексная люминесценция, максимум которой смещается в длинноволновую область при увеличении A_e диимидного фрагмента.

Высокая электрофотографическая чувствительность обнаружена у некоторых полиимидов, исследованных в [73]; среди них следует отметить полибензоксазолимиды и обратить внимание на то, что бензоксазол является «удобным» партнером-донором при образовании КПЗ с ароматическими имидами. Электрофотографическая чувствительность ППИ исследована на толстых пленках, заряженных в коронном разряде [74]. По данным патента [66] трудно оценить фоточувствительность полиимидов; данные [71] указывают на низкую электрофотографическую чувствительность этих полимеров. Высокая фоточувствительность наблюдается у слоев ППИ, сенсибилизированных тринитрофлуореноном, вводимым в исходную полиамидокислоту перед термической циклизацией [75].

Приведенные выше данные показывают важную роль донорно-акцепторного взаимодействия в фотоэлектрических свойствах ароматических полиимидов, при этом существенно важным является одновременное присутствие в полимере как донора — остатка диамина, так и акцептора — диимидного фрагмента. Действительно, растворимые кадровые полиимиды структуры III, в которых отсутствуют структурные элементы выраженного донорного характера и имеются акцепторы — диимидные фрагменты, не обладают заметной фоточувствительностью [72]. На ос-

новании значений A_e диимида и I соединения, соответствующего остатку диамина, можно предсказать спектральную область фоточувствительности новых полиимидов. Сложнее обстоит дело с возможностью предсказания значения фоточувствительности; как показывают данные табл. 5.5, более высокую фотопроводимость должны проявлять полиимиды, содержащие донорные и акцепторные фрагменты конденсированного строения. При этом важным является положение этих фрагментов в макромолекуле; например, полученные в [76] полиимиды, содержащие N-этилкарбазолильные группы в качестве боковых заместителей в диимидном фрагменте цепи, имеют очень низкую фоточувствительность.

Рассмотренные данные показывают, что характеристики фотопроводимости ароматических полиимидов непосредственно связаны с молекулярными характеристиками структурных элементов полиимидных цепей, и это само по себе может рассматриваться как доказательство собственного характера фотопроводимости этих полимеров. Эти работы носят в основном описательный характер; изучение фотопроводимости полиимидов как физического процесса получило развитие лишь в последние годы, причем главным объектом исследований явился ППИ, хотя он, как показывают данные табл. 5.5, не является наиболее высокочувствительным фотопроводником среди исследованных полиимидов.

Зависимость фотопроводимости пленок ППИ от приложенного электрического поля, длины волны действующего света, полярности освещаемого электрода и материала электродов, температуры изучена в [62, 67, 69, 77]. Показано [67, 69], что при освещении в видимой и близкой УФ-областях фототок не зависит от природы металлических электродов и от полярности освещаемого электрода; это указывает на генерацию фотоносителей в объеме полимера и на отсутствие заметной фотоинжекции из электродов. Помимо длинноволнового максимума фототока, на спаде оптического поглощения в пленках ППИ обнаруживается [69] также максимум при ~350 нм. Его поведение в ходе постоянного освещения сильно отличается от поведения длинноволнового максимума: если для последнего со временем устанавливается стационарное значение фототока, то для максимума при 350 нм после быстрого начального роста фототок спадает со временем освещения. Объяснения такому поведению в [69] не дано; можно предположить, что под действием света в этой области носители тока образуются в результате прямого возбуждения при последующем частичном захвате глубокими ловушками, тогда как при освещении в более длинноволновой области для их образования требуется термическая и полевая активация из промежуточного возбужденного состояния. С этим предположением согласуется то, что ширина запрещенной зоны в ППИ должна быть, как указано выше, ~3,0÷3,1 эВ.

Фотопроводимость в пленках ППИ обнаруживается и в более дальней УФ-области под действием света ртутной лампы с $\lambda=254$ нм [77]; характер фототока в этом случае стационарный; $i_{фото}/i_{темн}$ составляет $\sim 10^2 \div 10^3$. Фототок зависит от полярности освещаемого электрода и приложенного напряжения: в области низких полей — от 10 до 100 кВ/см — фототок на 30—50% больше при освещении положительного электрода, чем при освещении отрицательного, в то время как в области более высоких полей наблюдается противоположный эффект. Это указывает на возможность фотоинжекции носителей тока из электродов под действием света в дальней УФ-области. Стационарный характер фототока можно объяснить тем, что при освещении в этой области образующиеся высоковозбужденные состояния не являются состояниями с переносом заряда (в этой области очень сильным является поглощение отдельных структурных элементов полиимидной цепи) и не могут непосредственно приводить к образованию носителей тока.

В области низких полей фототок подчиняется закону Ома, а при высоких полях (>100 кВ/см) обнаруживает суперлинейное поведение, которое описывается зависимостью типа модели Пула — Френкеля (6). Аналогичная картина наблюдается и при фотовозбуждении в видимой области [62]. Такой характер зависимостей фототока от E сохраняется вплоть до 200 °С. В предположении применимости моделей Шоттки или Пула — Френкеля к фотопроводимости пленок ППИ рассчитаны [62] по (5) и (6) значения фотодиэлектрической постоянной и показано, что $\varepsilon_{фото}$ немонотонно возрастает при повышении температуры от 100 до 200 °С и изменяется в первом случае от 0,56 до 0,76, а во втором от 2,24 до 3,04. Последние значения существенно меньше значений ППИ, измеренных экспериментально, а при использовании модели Шоттки эти значения меньше единицы, что не имеет физического смысла и позволяет не рассматривать далее этот механизм.

Несовпадение значений $\varepsilon_{фото}$, рассчитанных по (6) и непосредственно измеренных, можно объяснить по-разному: прежде всего тем, что электрическое поле влияет не только на фотогенерацию носителей, что описывается механизмом Пула — Френкеля, но и на подвижность; возможной причиной может быть также одномерный характер используемой для анализа модели. Альтернативную интерпретацию экспериментальных данных можно предложить на основе модели, рассматривающей фотогенерацию в кристаллах КПЗ [78], согласно которой квантовая эффективность фотогенерации линейно зависит от E в области низких полей, а при высоких полях зависимость от E становится подобной (5) или (6).

Энергия активации фотопроводимости пленок ППИ, определенная из температурной зависимости $i^0_{фото}$, полученного линейной экстраполяцией графиков $\ln i_{фото}$, E к нулевому полю, равна 1,04 эВ [62]. При внимательном рассмотрении эксперимен-

тальных данных этой работы можно видеть, однако, что графики Аррениуса для полученных экстраполяцией значений $I^0_{фото}$ имеют изломы вблизи 150 °С, указывающие на резкое увеличение энергии активации при переходе в область более высоких температур и, следовательно, на изменение в механизме фотопроводимости, связанное, по-видимому, с высвобождением при высоких температурах носителей, захваченных глубокими ловушками.

Захватом носителей тока ловушками объясняют ярко выраженные термо- и фотоэлектретные свойства полиимидов, детально исследованные на пленках ППИ [63, 79—82]. Фотопроводимость является важным условием образования фотоэлектретного состояния. Образующиеся при освещении носители движутся в приложенном электрическом поле, пока не захватываются на локальные уровни. Термическое возбуждение захваченных носителей приводит к току темновой деполяризации. Показано [80, 81], что деполяризация в ППИ включает очень быструю и медленную стадии, связанные соответственно с мелкими и глубокими ловушками в полимере.

Фотоэлектретный заряд увеличивается с ростом температуры поляризации вплоть до 200 °С, при более высоких температурах он уменьшается. Рост заряда с увеличением температуры объясняется усилением фотогенерации носителей, его уменьшение при высоких температурах связывается с увеличением выхода носителей из ловушек и повышением скорости их рекомбинации. Энергия активации образования фотоэлектретного заряда равна 0,21 эВ в температурном интервале 30—200 °С [80], что существенно меньше энергии активации фотопроводимости. Фотоэлектретный заряд растет с увеличением поляризующего поля и интенсивности возбуждающего света с последующим насыщением. В термообработанных образцах фотоэлектретный заряд всегда меньше, что объясняется уменьшением числа ловушек.

Фотоэлектретное состояние в пленках ППИ может быть получено и только при освещении без приложения поляризующего поля [80, 82]. Это выражается в появлении фототока, достигающего максимального значения в области 130—150 °С. Причиной поляризации является различие в контактной разности потенциалов на границах полиимида с металлом и SnO_2.

Возможно и более детальное исследование механизма фотогенерации на основе анализа полевых и температурных зависимостей, чем при использовании моделей Пула — Френкеля или Шоттки, предполагающих образование свободных носителей в одну стадию. В работе [68] фотогенерацию носителей тока в пленках ППИ изучали по спаду поверхностного потенциала в вакууме в режиме нестационарной фотопроводимости, возбуждаемой импульсами света. Уменьшение поверхностного потенциала при освещении пропорционально заряду, переносимому к противоположному электроду; оно слабо изменяется с толщиной пленок (12÷50 мкм), что указывает на генерацию носи-

телей в приповерхностном слое и позволяет считать переносимый заряд пропорциональным числу фотогенерируемых носителей. Для анализа полученных данных использовали модель Онзагера [83], ранее успешно примененную к другим неупорядоченным органическим и неорганическим фотопроводникам, в том числе к поливинилкарбазолу и его комплексу с 2, 4, 7-тринитрофлуореноном [84].

Согласно модели Онзагера фотогенерация носителей включает две стадии, на первой из которых при фотовозбуждении в результате автоионизации, взаимодействия возбужденных состояний или взаимодействия со средой образуется связанная пара термализованных носителей — электрона и дырки — с начальным расстоянием между ними r_0 и углом θ по отношению к внешнему электрическому полю. Далее, на второй стадии, происходит диффузия электрона и дырки во внешнем и взаимном кулоновских полях, при этом влияние внешнего поля заключается в уменьшении вероятности рекомбинации электрона и дырки в исходной паре.

Если обозначить через η_0 квантовый выход образования первичных термализованных пар и предположить его независимость от поля, то в предположении изотропного распределения пар квантовый выход образования свободных носителей будет равен

$$\eta(r_0, E) = \eta_0 \frac{1}{2Br_0} \exp(-A) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp(-2Br_0) \sum_{l=0}^{m+n} (2Br_0)^l \frac{1}{l!}\right] \tag{8}$$

где $A = e^2/(4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT r_0) = r_C/r_0$ (r_C — расстояние, на котором кулоновская энергия притяжения компонентов пары равна kT); $B = eE/(2kT)$; E — напряженность внешнего электрического поля.

Зависимость заряда перенесенного под действием света в пленках ППИ, принятого пропорциональным числу фотогенерируемых носителей, от напряженности поля E хорошо совпадает с рассчитанной по выражению (8), если принять $r_0 = 1,7$ нм. Это значение близко к обычно получаемому при расчете по модели Онзагера r_0 других фотопроводников (2,0÷3,0 нм). Хотя экспериментальная зависимость от напряженности поля, таким образом, получает хорошее объяснение, оценка квантового выхода первичных термализованных пар η_0 из полученных данных невозможна ввиду того, что величина перенесенного заряда в ППИ линейно зависит от корня квадратного из интенсивности падающего света. Это указывает на протекание бимолекулярной рекомбинации носителей в объеме полимера, модель же Онзагера не предусматривает возможности перекрестной рекомбинации электронов и дырок из разных термализованных пар. В работе [68] предложена уточненная модель, согласно

которой эффективность фотогенерации в ППИ определяется соотношением Онзагера (8), а транспорт носителей ограничен бимолекулярной рекомбинацией; количественный анализ этой модели проведен в работе [87].

Модель Онзагера, несмотря на ее близкое соответствие реально протекающим процессам, является все же приближением, ограниченным заложенными в нее упрощающими предположениями. Она не описывает зависимости квантового выхода от E в области слабых полей ($E<10^4$ В/см), не объясняет отсутствия зависимости или слабую зависимость квантового выхода от длины волны действующего света, плохо применима в случае КПЗ; неясными остаются природа и механизм образования первичных пар со столь большими расстояниями между электроном и дыркой. Модель фотогенерации, построенная согласно теории Онзагера, является континуумной моделью, рассматривающей диффузию точечных зарядов в среде с макроскопической диэлектрической проницаемостью; она не учитывает молекулярную природу исследуемых объектов и то, что процесс диссоциации, по крайней мере в начальной стадии, должен определяться энергетическими состояниями с определенными временами жизни и с определенной конечной скоростью рекомбинации; существенным упрощением является также предположение об изотропном начальном распределении пар и констант диффузии. В последние годы выполнен ряд теоретических исследований, уточняющих модель Онзагера [85], предложены упрощенные кинетические и другие модели [78, 86—88] для описания фотогенерации в КПЗ и полимерных фотопроводниках.

В основе теоретической модели [85], уточняющей модель Онзагера и учитывающей конечную скорость рекомбинации, лежит предположение о том, что в органических твердых телах фотовозбужденная молекула путем быстрой внутренней конверсии переходит в относительно долгоживущее (10^{-8}—10^{-9} с) низшее возбужденное синглетное состояние или может ионизоваться с переходом электрона на соседнюю молекулу; показано, что квантовый выход образования связанной пары электрон — дырка сильно зависит от электрического поля. В этой модели рассматривается, что рекомбинация пары осуществляется на определенном конечном расстоянии, тогда как в модели Онзагера это расстояние считается равным нулю. Основной вывод заключается в том, что в молекулярных системах на начальной стадии фотогенерации электрон и дырка могут находиться на довольно близком, порядка межмолекулярного, расстоянии друг от друга, что особенно важно для рассмотрения механизма фотогенерации в КПЗ.

Согласно [78] эффективность фотогенерации в КПЗ полностью зависит от вероятности, с которой первоначально образовавшееся возбужденное состояние с переносом заряда, представляющее собой фактически пару ион-радикалов противоположного знака, диссоциирует на свободные носители, при этом процесс диссоциации рассматривается как цепочка активированных прыжков между состояниями с переносом заряда с постепенно увеличивающимся расстоянием между электроном и дыркой; роль внешнего поля сводится к уменьшению потенциального барьера между соседними состояниями. В кинетической модели, предложенной в [86, 87], рассматривается непосредственная диссоциация возбужденного состояния КПЗ на свободные носители со скоростью, зависящей от напряженности электрического поля. При этом показано, что в соответствии и с более строгой теорией [85] относительное увеличение скорости диссоциации в поле может быть описано на основе ранней теории Онзагера. Существенным моментом этих кинетических моделей является то, что в них предполагается возможным образование носителей тока из пар с близким расстоянием между электроном и дыркой.

На основании изложенного и показанной выше донорно-акцепторной природы ароматических полиимидов можно предположить без детального обоснования следующий механизм фотогенерации носителей в этих полимерах. При поглощении света в области полосы переноса заряда, а также в области поглощения отдельных структурных элементов цепи в полиимиде образуется возбужденное состояние КПЗ (или эксиплекс, если отсутствует КПЗ в основном состоянии), относительно долгоживущее и представляющее собой контактную или близкую пару ион-радикалов противоположного знака. С учетом слабой упорядоченности и жесткости твердого полиимида расстояние в таких парах необязательно должны быть такими, как в равновесных ионных парах в растворах, и вполне допустимо распределение по расстояниям. Близкие значения $E_{\lambda 1_2}$, $2E_2$ и $E_{опт}$ характеризуют минимальную энергию, необходимую для образования таких возбужденных состояний.

Образование носителей тока происходит из этих возбужденных состояний с переносом заряда, причем требуемая для этого энергия [69], по-видимому, невелика и составляет несколько десятых электронвольта. Кванты света в более дальней УФ-области, вероятно, вызывают π, π^*-возбуждение ароматических фрагментов полиимидной цепи, которое непосредственно не приводит к образованию носителей и с большой вероятностью переходит в низшее возбужденное состояние с переносом заряда. На это указывает интенсивная люминесценция эксиплексного характера некоторых фотопроводящих полиимидов [71], имеющих в цепи сильно люминесцирующий в свободном виде ароматический хромофор; в этих полиимидах никакой иной люминесценции, кроме эксиплексной, не наблюдается даже при освещении в области поглощения хромофора.

В [71] полевые зависимости квантовой эффективности фотопроводящих полиимидов проанализированы на основе прыжковой модели фотогенерации [88]. Хотя некоторые исходные поло-

жения этой модели являются дискуссионными, получено удовлетворительное объяснение экспериментальных данных, тогда как на основе модели Онзагера квантовые выходы термализованных пар получаются больше единицы, что не имеет физического смысла.

Носителями тока в ароматических полиимидах, как и вообще в органических полупроводниках, в том числе в КПЗ, должны быть промежуточные ион-радикальные состояния ввиду их молекулярной природы и наличия уровней захвата для электронов и дырок; разделение первичных пар электрон — дырка и последующий транспорт носителей в электрическом поле должны включать передачу заряда от ион-радикалов к соответствующим нейтральным донорам и акцепторам [3, 4]. В связи с этим, а также вследствие направленного характера π-электронных молекулярных орбиталей следует ожидать сильной зависимости эффективности разделения и транспорта носителей в полиимидах от взаимного размещения донорных и акцепторных структурных элементов соседних полимерных цепей, т. е. от упаковки полиимидных макромолекул. Как уже рассматривалось в разд. 5.1.3, для кристаллических упорядоченных полиимидов возможны два предельных случая упаковки макромолекул — «послойный» и «смешанный», которые могут быть представлены для двумерного случая следующим образом:

···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···	···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···
···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···	···–Д–А–Д–А–Д–А–Д–А–···
···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···	···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···
···–А–Д–А–Д–А–Д–А–Д–···	···–Д–А–Д–А–Д–А–Д–А–···

Послойная упаковка подтверждена рентгеноструктурным исследованием некоторых жесткоцепных полипиромеллитимидов; смешанная упаковка, при которой создаются оптимальные условия для образования межцепных КПЗ, пока экспериментально не обнаружена.

Транспорт носителей, образующихся в полиимидах, практически не обсуждался в литературе, и по этому вопросу могут быть высказаны лишь некоторые общие соображения. По знаку термо- и фото-э.д.с. показано [33, 53, 54], что основными носителями как темнового, так и фототока в ароматических полиимидах являются дырки; это не исключает определенного вклада электронов, подвижность которых должна быть меньше подвижности дырок. При послойной упаковке, такой, как в полипиромеллитимидах с жесткой цепью в ориентированном состоянии, создаются условия для эффективного транспорта и электронов, и дырок, поскольку при этом образуются протяженные стопкообразные структуры, наиболее благоприятные для транспорта носителей [3]. Как установлено структурным исследованием, наиболее регулярно и плотно упакованными в этих полимерах являются пиромеллитимидные фрагменты,

по которым должен происходить эффективный транспорт электронов. Фотополупроводниковые свойства жесткоцепных ориентированных полипиромеллитимидов совершенно не исследовались; вполне возможно, что основными носителями в них являются электроны. Вместе с тем при послойной упаковке отсутствуют структурные условия для эффективной генерации связанных пар носителей, которая, как предположено выше, происходит через возбужденное состояние с переносом заряда. С другой стороны, при смешанной упаковке есть условия для образования таких состояний, но нет условий для эффективного транспорта и разделения первичных пар.

В слабо упорядоченных изотропных пленках полиимидов, которые являются основным объектом исследований, образование сколько-нибудь протяженных стопкообразных структур маловероятно; более вероятен прыжковый транспорт с переменной длиной прыжка носителей, находящихся в локализованных молекулярных состояниях; как показывает знак термо- и фото-э.д.с., глубина локализации электронов, по-видимому, существенно больше, чем дырок. В слабо упорядоченных или аморфных полиимидных пленках, особенно при пониженных температурах, возможен захват носителей изолированными, не контактирующими с соседями, структурными элементами цепей, исключающий или сильно затрудняющий транспорт носителей в электрическом поле. С захваченными такими молекулярными ловушками носителями, вероятно, связаны резкое возрастание энергии активации фотопроводимости пленок ППИ при высоких температурах [62], а также отчасти фотоэлектретные явления, рассмотренные выше. Существенным ограничением для транспорта носителей могут быть также нарушения сплошности пленок в виде микротрещин, полостей, микропор и т. д. [51], возникновение которых возможно в процессе изготовления пленок и их термической циклизации.

Ориентация изотропных пленок полиимидов должна приводить к возрастанию как электропроводности, так и фотопроводимости. Действительно, при вытяжке пленок ППИ наблюдается увеличение фототока [69]; одновременно рентгенографическим методом установлено уменьшение их упорядоченности. Это кажущееся противоречие можно объяснить следующим образом. Известно [89], что в пленках ППИ Каптон имеется некоторая анизотропия в плоскости, связанная, по-видимому, с их ориентацией в процессе изготовления. Если направление вытяжки не совпадает с направлением первичной ориентации, происходит уменьшение упорядоченности при одновременном увеличении числа макромолекул, расположенных параллельно плоскости пленки.

Рассмотренные литературные данные указывают на глубокую связь фотополупроводниковых свойств ароматических полиимидов с донорно-акцепторным взаимодействием в них. Последнее определяет величину энергетической щели и спектраль-

ную область фоточувствительности полиимидов. Очень важную роль в фотополупроводниковых свойствах полиимидов, по-видимому, играет надмолекулярная организация этих полимеров, обусловливающая в большой степени возможности фотогенерации и транспорта носителей тока. Можно ожидать, что с увеличением кристаллической упорядоченности полиимидов будет возрастать их фоточувствительность; существенно важным, однако, является характер упаковки макромолекул в упорядоченных областях. В случае смешанной упаковки, благоприятной для образования межцепных КПЗ, для получения высокой фоточувствительности полиимидов к структурным элементам цепей могут быть предъявлены такие же требования, как и к компонентам низкомолекулярных кристаллических КПЗ [90].

5.2.3. РАДИАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Ароматические полиимиды отличаются исключительно высокой стойкостью к воздействию ионизирующих излучений [1]; об этом можно судить по сохранению ими физико-механических характеристик, а также по отсутствию заметных химических изменений при длительном облучении. Вместе с тем полиимиды обнаруживают значительную радиационную электропроводность, некоторые особенности которой можно объяснить с учетом донорно-акцепторной природы этих полимеров.

Концентрации свободных носителей тока и, следовательно, электропроводность полимеров при облучении определяются соотношением скоростей генерации зарядов, их рекомбинации, захвата ловушками и высвобождения из ловушек. В условиях стационарного облучения радиационная электропроводность $\sigma_р$ полимерных диэлектриков хорошо описывается теорией Роуза — Фаулера [91, 92], предполагающей экспоненциальное распределение ловушек по глубине; при этом предсказывается следующая зависимость от мощности дозы R : $\sigma_р = KR^{\Delta}$ (где Δ — характеристичный для данного полимера или скорее для данного образца полимера параметр, определяемый распределением ловушек в нем; Δ может изменяться от 0,5 до 1 в зависимости от того, насколько наведенная облучением электропроводность лимитируется захватом носителей ловушками). Для пленок ППИ найдено [93, 94] значение $\Delta = 0{,}93 \pm 0{,}04$, которое не изменяется в широком интервале мощностей дозы и при изменении вида излучения, в том числе при облучении светом в УФ-области [93]; такое значение Δ указывает на определяющую роль захвата носителей ловушками в радиационной электропроводности ППИ.

Переходная электропроводность, наблюдающаяся при облучении короткими (40 нс) импульсами рентгеновских лучей [95] или быстрых электронов [96], состоит из двух компонент: мгновенной, возрастающей в ходе импульса, и так называемой задержанной, более постепенно спадающей по окончании импульса излучения. Мгновенная проводимость $\sigma_м$ обнаруживает тенденцию к запределиванию с увеличением длительности импульса [96]; она пропорциональна мощности дозы: $\sigma_м = K_м R$. Для пленок ППИ величина $K_м = 1{,}1 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-17}$ с/(Ом·см. Гр) [96]; для сравнения — у политетрафторэтилена $K_м = 30$, полиэтилена высокой плотности 10, полиэтилена низкой плотности и полипропилена ~ 4, полистирола 1,4, полиметилметакрилата 0,4, полиакрилонитрила 0,14 [97]. Таким образом, значение $\sigma_м$ ППИ занимает промежуточное положение среди показателей для других полимеров.

Задержанная компонента $\sigma_з$ в ППИ быстро возрастает с увеличением температуры выше комнатной, ее значение изменяется экспоненциально с $1/T$; соответствующая энергия активации $E_а$, которую можно соотнести с глубиной ловушек, равна 0,36 эВ [95]. Это среднее значение, так как показано [96], что $\sigma_з$ состоит из двух компонент — быстрой и медленной, причем первую из них связывают с перераспределением захваченных зарядов с мелких ловушек на глубокие. Увеличение $\sigma_м$ с ростом температуры, которое наблюдается при температурах выше комнатной, по-видимому, обязано проявлению $\sigma_з$ уже в ходе импульса излучения; при более низких температурах $\sigma_м$ не зависит от температуры. В работе [96] дана оценка дрейфовой подвижности захваченных зарядов в пленках ППИ [$3{,}6 \times 10^{-7}$ см^2/(В·с)].

Необычное явление обнаружено при облучении пленок ППИ в вакууме быстрыми протонами [93] и электронами [94]: в отличие от всех других исследованных полимеров, в том числе от полиимидов другого строения, в ППИ резко возрастает электропроводность с ростом дозы излучения, стремящаяся к насыщению при дозах $\sim 10^7$ Гр; аналогичное изменение претерпевает и задержанная компонента проводимости после прекращения облучения; этот эффект снимается при впуске воздуха.

Предполагается [93], что эти явления вызваны «остановкой» рекомбинации зарядов, образующихся при облучении, путем блокирования центров рекомбинации — захваченных глубокими ловушками электронов, продуктами радиолиза; при этом считается, в соответствии с результатами исследования фотопроводимости, что основными носителями радиационного тока в ППИ являются дырки. Косвенное подтверждение этому дают результаты исследования методом ЭПР некоторых полиимидов, облученных при низких температурах. Они показывают, что основными парамагнитными центрами в этих полимерах являются стабилизированные ион-радикалы, чувствительные к действию света [98].

5.3. ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

В отличие от свойств сопряженных полимеров типа полиацетилена и фотопроводящих полимеров типа поливинилкарбазола электронные свойства фотополупроводниковые и оптические ароматических полиимидов определяются одновременным присутствием в полимерных цепях донорных и акцепторных структурных элементов и их взаимодействием и, в меньшей степени, свойствами отдельных структурных элементов. Подобные донорно-акцепторные полимеры могут быть получены также на основе других конденсационных полимеров чередующегося строения, таких, как полиамиды, сложные полиэфиры и т. д. В отличие от них в полиимидах электроноакцепторные структурные элементы цепей — диимиды — образуются в ходе синтеза, а не вводятся в исходные мономеры, что позволяет обойти неизбежные синтетические затруднения, которые несомненно возникли бы при получении других полимеров с аналогичными донорно-акцепторными характеристиками.

Разработанные к настоящему времени общие и удобные методы синтеза полиимидов [1] позволяют в практически неограниченных пределах изменять структуру полиимидных цепей и, следовательно, их фотополупроводниковые свойства путем использования подходящих исходных мономеров — диаминов и диангидридов или их производных. Сочетание этих свойств с комплексом ценных для практического применения физико-механических характеристик и высокой стабильностью выдвигает полиимиды в число наиболее перспективных полимерных электронных материалов для использования в различных областях современной техники.

Наиболее важной областью возможного применения фотопроводящих полиимидов является электрофотография, а также некоторые родственные ей методы регистрации и преобразования оптической информации. Комбинацией донорных и акцепторных структурных элементов цепи можно изменить ширину энергетической щели и область фоточувствительности этих полимеров желаемым образом, а в случае сополиимидов при этом возможно получение материалов с весьма широкой областью чувствительности; при этом в отличие от материалов на основе поливинилкарбазола и его аналогов не требуется введения каких-либо сенсибилизаторов. С использованием такого подхода уже получены фотопроводящие полиимиды с высокой чувствительностью [71, 72]; особым свойством этих полимеров является их способность образовывать прочные и гибкие пленки, что значительно расширяет возможности практического применения электрофотографических материалов на их основе и обеспечивает многократность использования [71].

В работе [90] исследована фотопроводимость большого числа низкомолекулярных КПЗ и сформулированы структурные требования, обеспечивающие появление высокой фоточувствительности: 1) значительное перекрывание π-орбиталей соседних донорных молекул или соседних акцепторных молекул, но не тех и других вместе (это условие обеспечивает эффективное разделение связанных пар носителей и свободную миграцию носителей заряда по кристаллической решетке); 2) отсутствие сильного перекрывания между π-орбиталями соседних донорной и акцепторной молекул, вовлекаемых в переход с переносом заряда, что сводит к минимуму вероятность возвращения возбужденного состояния с переносом заряда в основное состояние. В связи с аналогией, существующей между электронными свойствами полиимидов и соответствующих низкомолекулярных КПЗ, этими принципами, по-видимому, следует руководствоваться при поиске новых полиимидных фотополупроводников.

Введение в полиимидные цепи доноров и акцепторов различного строения и с различными значениями I и A_e не связано с какими-либо значительными затруднениями и определяется в основном доступностью исходных мономеров. Среди полиимидов, электронные свойства которых к настоящему времени исследованы, наибольшее значение A_e имеют полипиромеллитимиды; пиромеллитимид, однако, является сравнительно слабым акцептором и образует даже с сильными донорами КПЗ с незначительным переносом заряда в основном состоянии. Увеличение A_e полиимидов может быть достигнуто введением электроноакцепторных заместителей в исходные диангидриды; таким способом можно получить полиимиды, обнаруживающие свойства сильных КПЗ, в том числе повышенную электропроводность. Дополнительные возможности влияния на A_e полиимидов и на условия транспорта носителей тока в них заключаются в расширении размеров π-электронной системы диимида; такое наблюдается у полиимидов нафталин- и особенно перилентетракарбоновых кислот. Диимиды последней и их КПЗ имеют высокую электропроводность $\sim 10^1$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ [99] и обладают фотопроводящими свойствами. В связи с этим следует также обратить внимание на недавно полученные полиимиды, содержащие в цепи фталоцианиновые группировки [100].

Обобщая сказанное, можно утверждать, что путем направленного синтеза полиимидов вполне осуществима реализация в полимерном «пленочном» варианте интересных и разнообразных фото- и полупроводниковых свойств низкомолекулярных КПЗ и получение полимерных материалов, представляющих интерес не только в электрофотографии, но и в других областях техники. Ароматические полиимиды представляют собой новый обширный класс полимерных фотополупроводников и в этом качестве несомненно должны стать объектом дальнейших систематических исследований.

5.4. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.** Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. **Гренишин С. Г.** Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970. 376 с.
3. **Perlstein J. H., Borsenberger P. M.**//Extended linear chain compounds, v. 2. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 339.
4. **Ванников А. В., Гришина А. Д.** Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. 261 с.
5. **Берлин А. А. и др.** Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 272 с.
6. **Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Тараканов О. Г.**// Химия гетероцикл. соед. 1972. № 8. С. 1048.
7. **Беляков В. К., Кособуцкий В. А.**// Высокомол. соед. 1976. А. Т. 18. С. 2452.
8. **Биксон Б. Р., Фрейманис Я. Ф.**// Там же. 1970. А. Т. 12. С. 69.
9. **Ishida H., Wellinghoff S. T., Baer E., Koenig J. L.**//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 826.
10. **Havens J. R., Ishida H., Koenig J. L.**//Ibid. 1981. V. 14. P. 1327.
11. **Звонкова З. В., Магомедова Н. С.**//Ж. структурн. хим. 1977. Т. 18. С. 92.
12. **Магомедова Н. С., Гинзбург С. Л., Новаковская Л. А., Звонкова З. В.**//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 514.
13. **Magomedova N. S., Dzyabchenco A. V., Zavodnic V. E., Belsky V. K.**//Cryst. Struct. Commun. 1980. V. 9. P. 713.
14. **Магомедова Н. С., Нейгауз М. Г., Заводник В. Е., Бельский В. К.**// Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 841.
15. **Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В. и др.**//Высокомол. соед. 1976. А. Т. 18. С. 1235.
16. **Арбузов Б. А., Александрова Л. К., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н.**//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 3. С. 661.
17. **Арбузов Б. А., Новикова-Александрова Л. К., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н.**//Там же. № 5. С. 1020.
18. **Пебалк Д. В., Котов Б. В., Праведников А. Н.**//ДАН СССР. 1982. Т. 266. С. 1170.
19. **Хейфец Г. М., Мартюхин Н. В., Михайлова Т. А., Хромов-Борисов Н. В.**//Ж. орг. химии. 1977. Т. 13. С. 1262.
20. **Пебалк Д. В., Котов Б. В., Праведников А. Н.**//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 313.
21. **Гордина Т. А., Котов Б. В., Колнинов О. В., Праведников А. Н.**// Высокомол. соед. 1973. Б. Т. 15. С. 378.
22. **Пебалк Д. В.**//Современные проблемы физической химии. Тез. всесоюзн. конф. молодых ученых, 17—20 нояб. 1980. М.: 1980. с. 23.
23. **Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С. и др.**//Высокомол. соед. 1977. А. Т. 16. С. 614.
24. **Федорова О. Я., Нестерова Е. И., Каретников Г. С.**//Там же. 1974. А. Т. 16. С. 2571.
25. **Рафиков С. Р., Налетова Г. П., Вшивцева Н. Е.**//Ж. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2610.
26. **Звонкова З. В., Булгаровская И. В., Колнинов О. В.**//ДАН СССР. 1976. Т. 229. С. 1141.
27. **Возженников В. М., Котов Б. В., Красавин В. П.**//ЖФХ. 1977. Т. 51. С. 1828.
28. **Возженников В. М., Булгаровская И. В., Красавин В. П., Котов Б. В.**//Там же. 1982. Т. 56. С. 1758.
29. **Пебалк Д. В., Спасибин Ю. Л., Котов Б. В. и др.**//ДАН СССР. 1978. Т. 242. С. 625.
30. **Кампар В. Э., Нейланд О. Я.**// Усп. химии. 1977. Т. 46. С. 945.
31. **Ламская Е. В., Пебалк Д. В., Котов Б. В. и др.**//Материалы VI Всесоюз. совещ. по пробл. «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли». Черноголовка. 4—8 июня 1984. С. 198.
32. **Dine-Hart R. A., Wright W. W.**// Makromol. Chem. 1971. V. 143. P. 189.
33. **Воищев В. С., Колнинов О. В., Гордина Т. А. и др.**//Высокомол. соед. 1974. Б. Т. 16. С. 295.
34. **Магомедова Н. С., Котов Б. В., Колнинов О. В. и др.**//ЖФХ. 1976. Т. 50. С. 2003.
35. **Barlow J. H., Davidson R. S., Lewis A., Russel D. R.**//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1979. N 8. P. 1103.
36. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. Пер. с англ./Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. 592 с.
37. **Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.** Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, 400 с.
38. **Милевская И. С., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г. и др.** Ж. структурн. химии. 1978. Т. 19. С. 103.
39. **Зубков В. А., Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г.**//Высокомол. соед. 1980. А. Т. 22. С. 2706.
40. **Зубков В. А., Милевская И. С.**// Там же. 1983. А. Т. 25. С. 279.
41. **Зубков В. А., Милевская И. С.**// Ж. структурн. химии. 1985. Т. 26. С. 29.
42. **Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Зубков В. А. и др.**//ДАН СССР. 1976. Т. 231. С. 1354.
43. **Лебедев Г. А.**//Высокомол. соед. 1975. А. Т. 17. С. 1164.
44. **Булгаровская И. В., Новаковская Л. А., Федоров Ю. Г., Звонкова З. В.**//Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 515.
45. **Прокопчук Н. Р.**//ДАН БССР. 1982. Т. 26. № 9. С. 815.
46. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд. Л.: Химия, 1977. 192 с.
47. **Орешкин П. Т.** Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высш. школа, 1977. 488 с.
48. **Као К., Хуанг В.** Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 1. 350 с. Т. 2. 368 с.
49. **Sawa G., Nakamura S., Iida K. e. a.**//Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. P. 453.
50. **Sacher E.**//IEEE Trans. Electr. Insul. 1979. V. EI-14. P. 85.
51. **Воищев В. С., Матвеев Н. Н., Блинова Н. К. и др.**//ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 102.
52. **Лущейкин Г. А., Грингут Б. С.**// Высокомол. соед. 1972. Б. Т. 14. С. 53.
53. **Воищев В. С., Михантьев Б. Н., Сажин Б. Н., и др.**//Там же. 1973. Б. Т. 15. С. 361.
54. **Воищев В. С., Сажин Б. Н., Михантьев Б. Н. и др.**//Там же. С. 775.
55. **Hanscomb J. R., Calderwood J. H.**// J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. V. 6. P. 1093.
56. **Файнштейн Е. Б., Лущейкин Г. А., Игонин Л. А.**//Высокомол. соед. 1974. А. Т. 16. С. 1677.
57. **Файнштейн Е. Б., Игонин Л. А., Лущейкин Г. А. и др.**//Там же. 1976. Т. 18. С. 580.
58. **Sharma B. L., Pillai P. K. C.**//Polymer. 1982. V. 23. P. 17.
59. **Hänsel H., Knoblich H.**//Acta polymerica. 1980. V. 31. P. 193.
60. **Roberts G. G., Polanco J. I.**//Phys. Stat. Solidi. a. 1982. V. 1. P. 409.
61. **Nevin J. H., Summe G. L.**//Microelectron. Reliab. 1981. V. 21. P. 699.
62. **Pillai P. K. C., Sharma B. L.**// Phys. Stat. Solidi. a. 1982. V. 71. P. 583.
63. **Tanaka T., Hirabayashi S., Shibayama K.**//J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 784.
64. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
65. **Weigart R. C., Barlett R. H., Lee R. S., Hofer W.**//IEEE Trans. Nucl. Sci. 1972. V. HS-19. P. 15.
66. Пат. 3554744, 1971 г. (США) МКИ³ GO3g. 5/06.
67. **Takai Y., Kim M.-M., Kurachi A. e. a.**//Japan. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. P. 1524.
68. **Rashmi, Takai Y., Nizutani T. e. a.**//Ibid. 1983. V. 22. P. 1388.
69. **Iida K., Waki M., Nakamura S. e. a.**//Ibid. 1984. V. 23. P. 1573.
70. Органические полупроводники/ Под ред. В. А. Каргина, 2-е изд. М.: Наука, 1968. 547 с.
71. **Василенко Н. А., Рыбалко Г. И., Котов Б. В. и др.**//III Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Тез. докл. Вильнюс: МВССО ЛССР, 1980. С. 59.
72. **Василенко Н. А., Котов Б. В., Рыбалко Г. И. и др.**//Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематограф. 1983. № 5. С. 349.
73. **Сугиэ Т., Охагаси Х., Атараси Ю., Еда Н.**//Дэнси Сясин Электрофотография. 1975. № 13. С. 12.
74. **Quamara J. K., Pillai P. K. C.,**

Sharma B. L.//Acta polymerica. 1983. V. 34. P. 265.
75. Пат. 2400224, 1978 г. (Франция). МКИ G03g. 5/07.
76. Воложин А. И., Глоба И. И., Глоба И. Ю. и др.//ДАН БССР. 1984. Т. 28. С. 540.
77. Pillai P. K. C., Sharma B. L.//Polymer. 1979. V. 20. P. 1431.
78. Samoc M., Williams D. F.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 1924.
79. Quamara J. K., Pillai P. K. C., Sharma B. L.//Polyimides. Synthesis. Characterization and Applications. V. I/Ed. by K. L. Mittal. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 477.
80. Sharma B. L., Quamara J. K., Pillai P. K. C.//Ibid. P. 487.
81. Quamara J. K., Pillai P. K. C., Sharma B. L.//Acta polymerica. 1982. V. 33. N 8. P. 501.
82. Quamara J. K., Bhardwaj R. P., Pillai P. K. C., Sharma B. L.//Ibid. 1983. V. 34. N 6. P. 355.
83. Onsager L.//Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
84. Melz P. J.//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 1694.
85. Noolandi J., Hong K. M.//Ibid. 1979. V. 70. P. 3230.
86. Braun C. L.//Ibid. 1984. V. 80. P. 4157.
87. Rashmi, Takai Y., Mizutani T., Ieda M. Japan J. Appl. Phys. 1985. V. 24. P. 1003.
88. Гайдялис В. И.//Литовск. физ. сб. 1980. Т. 20. С. 47.
89. То же, что и [79]. P. 461.
90. Vincent V. M., Wright J. D.//J. Chem. Soc. Faraday I. 1974. V. 70. P. 58.
91. Вайсберг С. Э.//Радиационная химия полимеров/Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1973. С. 376.
92. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 271 с.
93. Казаков О. Г., Сичкарь В. П.//Пласт. массы. 1980. № 7. С. 46.
94. Тютнев А. П., Саенко В. С., Тихомиров В. С., Пожидаев Е. Д.//Высокомол. соед. 1983. А. Т. 25. С. 99.
95. Barlett R. H., Fulk G. A., Lee R. S., Weingart R. C.//IEEE Trans. Nucl. Sci. 1975. V. NS-22. P. 2273.
96. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В.//Высокомол. соед. 1977. А. Т. 21. С. 1569.
97. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В.//Там же. 1980. А. Т. 22. С. 2337.
98. Коршак В. В., Ляшевич В. В., Родэ В. В., Выгодский Я. С.//Там же. С. 2559.
99. Haarman H.//Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1979. Bd. 83. S. 427.
100. Shirai H., Tacemac Y., Kobayashi K. e. a.//Macromol. Chem. 1984. Bd. 185. S. 1395.

DONOR-ACCEPTOR NATURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF AROMATIC POLYIMIDES

A. N. Pravednikov, *B. V. Kotov, D. V. Pebalk*

Summary

Aromatic polyimides, film-forming high-thermostable polymers, possessing valuable physical-mechanical and dielectric characteristics show rather interesting photosemiconductive properties originating from the peculiarities of the chemical and electronic structure of these polymers. The polyimide chains consist of regularly alternating structural elements of different electronic nature, such as electron-acceptor aromatic diimides and arylen residues of diamines which have basically and electron-donor nature. This peculiarity of the chemical structure of the polyimides gives foundation for the discussion of their electronic structure, donor and acceptor properties, nature of intra- and intermolecular interactions and associated with them optical, electrical, photoelectrical and other properties. A close relation between the photosemiconductive and donor — acceptor properties of the polyimides makes possible the directed synthesis of the polymers of this class with the desired properties. The practical use of the photosemiconductive properties of the polyimides and the perspectives of further research are discussed in this review.

УДК 539.194

6. ОТ СПЕКТРА — К СТРУКТУРЕ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОПТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Грибов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Молекулярная спектроскопия уже давно превратилась в один из самых мощных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул, комплексов, ассоциатов и других сложных молекулярных образований вплоть до полимеров и кристаллов разного типа. Молекулярные спектры наблюдаются в чрезвычайно широком диапазоне электромагнитного излучения и в зависимости от участков этого диапазона и способов регистрации делятся на несколько типов: электронные спектры поглощения и излучения (люминесценции), которые наблюдаются в видимом и в УФ-диапазонах, колебательные спектры (чаще всего спектры поглощения) и спектры комбинационного рассеяния разных типов, которые проявляются в ИК-диапазоне и в видимом диапазоне (если речь идет о спектрах рассеяния), вращательные спектры (также чаще всего по условиям регистрации — поглощения), которые регистрируются в далекой ИК-области.

Эти спектры обязаны своим происхождением различным видам движения составляющих молекулу частиц — электронов и атомных ядер. Это может быть движение электронов относительно ядер, ядер относительно друг друга и молекулы как целого — вращательное и поступательное. Последнее для свободных молекул при отсутствии внешних полей не приводит к появлению спектра, и поэтому нами во внимание не принимается. Существование различных видов движения и взаимодействия между ними приводят к определенным особенностям в каждом из упомянутых выше видов спектров: в электронных спектрах возникает так называемая тонкая структура, обязанная своим происхождением колебаниям ядер и вращениям молекулы как целого, в ИК-спектрах поглощения, связанных в основном с колебательными движениями ядер (и в спектрах комбинационного рассеяния) проявляются, также в виде тонкой структуры, и вращения молекулы как целого. Во вращательных спектрах наличие колебаний ядер приводит к определенным сдвигам полос поглощения и т. д. В последние годы в связи с появлением спектроскопической техники высокого разрешения (до тысячных долей $см^{-1}$) наряду с этими начинается изучение также и значи-

тельно более тонких эффектов, связанных со спин-спиновыми взаимодействиями электронов и ядер. Все это расширяет и без того значительные возможности оптической молекулярной спектроскопии как средства познания общих закономерностей и деталей строения вещества.

Большое богатство поддающихся непосредственному измерению спектральных характеристик: множество (от десятков до сотен и тысяч) полос и линий, для которых могут быть измерены положения максимумов на шкале длин волн или волновых чисел и интегральные и пиковые интенсивности и формы контуров; относительная простота эксперимента и возможность проведения его при любых агрегатных состояниях вещества и в широчайшем диапазоне внешних условий (температур, давлений и др.) представляет исследователю громадный экспериментальный числовой материал, который при правильной дальнейшей обработке может дать чрезвычайно большой объем информации об общих признаках и о деталях строения сложной системы. По спектрам можно идентифицировать молекулы, находить их геометрическое строение, изучать распределение электронной плотности, характер химических связей, свойства основного и электронно-возбужденных состояний и многое другое. Поскольку согласно второму постулату Бора при любом изменении состояния свободной сложной микросистемы (атом, молекула и др.) поглощается или излучается электромагнитная энергия, то ясно, что, изучая закономерности этого процесса, можно получить в принципе исчерпывающую информацию о строении изучаемого объекта. В этом смысле молекулярная спектроскопия как метод исследования молекулярных образований не имеет конкурентов, и ее возможности ограничиваются лишь умением произвести необходимые измерения и последующую обработку экспериментальной информации.

Разумеется, в одном обзоре нельзя дать даже краткую характеристику всех современных аспектов теоретической и прикладной молекулярной оптической спектроскопии, т. е. спектроскопии в УФ-, видимом и ИК-, вплоть до далекой области, диапазонах шкалы электромагнитных волн. Ограничимся лишь обсуждением современных возможностей электронной, электронно-колебательной и колебательной спектроскопии, т. е. тех видов оптической молекулярной спектроскопии, которые, во-первых, наиболее освоены и дают наибольший объем информации, а во-вторых, опираются на наиболее развитую теорию и методы обработки экспериментальных данных, что и позволяет извлекать необходимую информацию с наибольшей полнотой. Последнее замечание не случайно — оно принципиально. В самом деле, все спектральные методы исследования косвенные; непосредственно измеряются положения полос и линий в спектрах, их интенсивности и т.п., а интересует исследователя совсем другое — с каким соединением он имеет дело, каково его общее и детальное строение. Поэтому само по себе измерение спектральных характеристик объекта является абсолютно бесполезным делом, если в дальнейшем не устанавливается связь между непосредственно наблюдаемыми в спектре величинами и параметрами, описывающими изучаемую систему. Следовательно, не только способность произвести с требуемой точностью и в нужном спектральном диапазоне измерения, но и в равной степени способность перевести эти измерения на подходящий описывающий систему язык лимитируют информационную мощность спектрального метода в целом.

Именно поэтому спектральное исследование включает две диалектически связанные стороны: измерение спектра и его обработку с целью извлечения интересующей химика информации. Единство этих двух сторон и отличает современную оптическую спектроскопию.

Эта статья будет касаться как раз второй стороны молекулярной оптической спектроскопии, т. е. общей методологии и средств обработки данных измерений с целью получения конечных выводов о тех или иных аспектах строения сложной молекулярной системы. Чтобы сузить область обсуждения, будем полагать, что имеем дело со свободной системой, т. е. такой, у которой взаимодействия с другими объектами несущественны. Это не значит, конечно, что рассматриваемые ниже методы обработки спектральных данных не могут быть применены, например, к анализу межмолекулярных взаимодействий. Совсем напротив, эти методы являются достаточно общими.

За последние два десятилетия средства обработки спектральной информации достигли качественно нового уровня. Если ранее окончательная информация могла быть, как правило, получена лишь в виде некоторого общего, выраженного в словесной форме, представления об объекте, то сейчас удается получить ответ в форме набора числовых значений параметров, точно характеризующих ту или иную модель молекулярного объекта. Это стало возможным благодаря развитию теории молекулярных спектров сложных систем и разработке эффективных вычислительных алгоритмов и программ для ЭВМ, позволяющих за короткий промежуток времени при относительно простом задании исходных данных проводить весьма сложные логические и вычислительные операции. Осознана и практически поставлена задача создания «вычислительной спектроскопии». В не столь уж далеком будущем исследователь будет получать информацию от спектрального прибора не в виде спектральной кривой, как это делается сегодня, а в виде таблиц чисел или графических изображений характеристик таких моделей на языке, естественном для общей теории химического строения. Такая перспектива, однако, требует осмысления общей методологии молекулярной спектроскопии. С этими проблемами широкие круги химиков и физико-химиков еще не очень знакомы, что и делает оправданным публикацию данного обзора.

В обзоре обсуждается методология современной математической обработки спектральных данных, а также реальные возможности такой обработки на базе широкого использования ЭВМ. Такие возможности основываются в настоящее время на решении уравнения Шредингера для различных моделей многоатомных молекул и для различных видов движения частиц в них с достаточно высокой степенью точности и на умении характеризовать сами эти модели весьма подробно. В результате модели приобретают черты, близкие к природным молекулярным объектам. Построение основанных на развитой теории и вычислительных алгоритмах спектральных отображений молекулярных моделей (отображений, которые при сопоставлении их с экспериментальными спектрами позволяют уловить не только качественные, но и количественные соотношения) дает возможность перейти к достаточно точным решениям так называемых обратных спектральных задач. Под обратными спектральными задачами понимается восстановление параметров молекулярной модели по соответствующему заданному экспериментальному спектру.

В статье рассмотрены разные типы таких задач, начиная от структурно-группового анализа и полной идентификации молекулы по заданным спектрам и кончая исследованием распределения зарядов, характеристик электронно-возбужденных состояний и т. д.

Обсуждены проблемы современных банков для молекулярной спектроскопии, их достоинства и недостатки, а также проблемы интенсивно развивающегося нового направления, связанного с созданием специализированных систем искусственного интеллекта (экспертных систем), призванных при минимальном участии человека решать чрезвычайно широкий круг молекулярных задач.

В соответствии с общей задачей обзора, вначале обсуждаются основные типы молекулярных моделей и особенности их спектральных отображений, а затем возможности решения адекватных этим моделям уравнений Шредингера и построения спектров. Специальное внимание уделено специфике используемых для расчетов спектров очень сложных молекул и других молекулярных систем так называемых параметрических (или полуэмпирических) схем, некоторым общим проблемам, связанным с постановкой и решением обратных спектральных задач и др.

Завершается обзор рассмотрением ближайших перспектив развития молекулярной спектроскопии и перехода ее на качественно новый уровень, который может быть назван уровнем «вычислительной спектроскопии».

СОДЕРЖАНИЕ

6.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОТОБРАЖЕНИЯ. ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Когда исследователь ставит перед собой цель изучить те или иные аспекты строения сложной молекулярной системы, это фактически означает попытку построить некоторое модельное представление объекта. Только это представление может создать некоторый наглядный образ и дать исследователю ту основу, на базе которой можно обсуждать различные аспекты существования объекта и его проявления в соответствующих ситуациях.

В науке о строении вещества используется большое число моделей молекул и молекулярных образований. Различные понятия, с помощью которых характеризуют те или иные модели, составляют образный язык, позволяющий понять, с чем мы имеем дело в реальной природе, и прогнозировать свойства молекулярных объектов, исходя из некоторых общих положений. Описание молекулярных моделей вполне точным математическим языком абсолютно необходимо, когда в процесс познания вовлекается ЭВМ.

Для понимания методологии современного спектрохимического исследования полезно перечислить основные модели молекул, используемые в различных областях химии и физики, и обратить внимание на способы математического описания этих моделей.

Наиболее общей моделью, отражающей и наше наиболее общее представление о молекуле как микросистеме, состоящей из ядер атомов и электронов, является брутто-формула вещества. Для полной характеристики этой модели (предполагается, что система электронейтральна) достаточно указать лишь число и природу (массовые числа) атомных ядер, составляющих эту молекулярную систему. При этом автоматически определяется

и число электронов. Если к представлению, заложенному в брутто-формуле, добавить предположение о том, что заряженные частицы, составляющие систему, взаимодействуют между собой лишь по закону Кулона, и учесть, что их движения подчиняются квантовым законам, то можно записать адекватное этому представлению уравнение Шредингера весьма общего вида, которое и приводится во всех руководствах по квантовой химии и теории молекулярных спектров:

$$(\hat{T}_я + \hat{T}_э + V_{эя} + V_{яя} + V_{ээ})\,\psi_{эя} = E_{эя}\psi_{эя} \qquad (1)$$

где $\hat{T}_я$ и $\hat{T}_э$ — операторы кинетической энергии для ядер и электронов; $V_{эя}$, $V_{яя}$, $V_{ээ}$ — соответственно операторы кулоновского притяжения электронов и ядер и ядерно-ядерного и электрон-электронных отталкиваний; $\psi_{эя}$ — общая волновая функция системы; $E_{эя}$ — полная энергия системы.

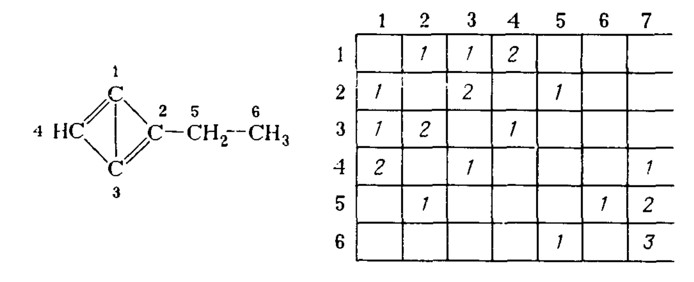
Привлекательные общностью и строгостью (такая модель молекулы может быть сопоставлена с экспериментом с очень большой точностью, см., например, работы [1, 2]) представления молекулы ее брутто-формулами и адекватными ей уравнениями Шредингера [1] в случае многоатомных молекул оказываются практически бесполезными и малоинформативными, поскольку в них не заложена, например, разница между топологическими изомерами, которые часто ведут себя как совершенно разные системы.

Для конкретизации объекта необходимо перейти к более детальной модели, указав дополнительно наличие той или иной атомной группировки. Тогда число возможных топологических изомеров, построенных по общим химическим правилам из данного набора атомов, резко уменьшается (см. в качестве примера табл. 6.1).

Более детальной моделью молекулы является ее структурная формула, дающая возможность различить изомеры. Моделью молекулы еще более высокого уровня является модель

Таблица 6.1. Число возможных изомеров у соединения брутто-формулы C_4H_7NO с различными функциональными группировками

NH_2 175	C—NH_2 (=O) 8	O—NH_2 17	C—N (=O) 23	C—NH (=O, —C) 11	C—N(C)(C) (=O) 2
C=C 154	C=C=N 19	N=C=O 2	OH—N=C 9	O=N 12	C≡N 10
C—OH 248	C=C—OH 69	C≡C—OH 5	N=C—OH 14	CH_2—OH 57	CH—OH (—C) 72



	1	2	3	4	5	6	7
1		1	1	2			
2	1		2		1		
3	1	2		1			
4	2		1				1
5		1				1	2
6					1		3

Рис. 6.1. Матрица смежности (в седьмой колонне указано число присоединенных атомов водорода).

в форме жесткой геометрической фигуры с зафиксированными длинами связей, валентными углами, торсионными углами и др.

В более сложных молекулярных моделях допускаются упругие изменения в определенных пределах (чтобы не произошло перехода одного топологического изомера в другой) геометрических характеристик пространственной фигуры, инверсионные преобразования, внутренние вращения и др.

В моделях следующего уровня сложности наряду со всеми предыдущими указываются и зарядовые характеристики либо в форме определенным образом расположенных зарядов, либо в форме непрерывных распределений (электронных плотностей), наглядно изображаемых рельефными электронными картами.

Можно учесть в формулах и изменение геометрии многоатомной молекулы в возбужденных электронных состояниях, при переносе заряда и т. д.

Для дальнейшего важно отметить два принципиальных обстоятельства: во-первых, каждая молекулярная модель может быть вполне точно, однозначно и математически строго охарактеризована некоторой дискретной совокупностью параметров и, во-вторых, каждая модель имеет определенное спектральное отображение, которое сейчас можно достаточно точно построить, опираясь на заданные значения параметров.

В самом деле, как уже указывалось, модель молекулы в виде брутто-формулы вполне однозначно описывается набором чисел, имеющих смысл зарядов ядер и их масс. Путем повторов одних и тех же пар чисел (заряд и масса ядра) можно охарактеризовать и число атомов данного вида.

Дополнительное указание одной или нескольких фиксированных структурных группировок может быть сделано путем введения для этих группировок так называемых матриц смежности (рис. 6.1), в которых строки и столбцы нумеруются по атомам группировки. Элементы матрицы, лежащие на пересечении строк и столбцов, отвечающих связанным атомам, равны 1, 2 или 3 в зависимости от кратности связи. Остальные элементы равны нулю. Матрицы смежности вполне однозначно характеризуют химические структуры атомных группировок и молекул.

Для полного описания жесткой пространственной модели молекулы требуется наряду с указанием всех предыдущих параметров и матрицы смежности еще введение совокупности чисел, характеризующих выбранные конкретные значения длин связей, валентных углов и др. Для описания «мягких» или «упругих» пространственных моделей молекул необходимо дополнительно ввести набор параметров потенциальной функции, т. е. указать, например, упругости связей, охарактеризовать инверсионные потенциалы и потенциалы внутренних вращений и др.

В простейшем случае упругие свойства молекулы с одним достаточно глубоким минимумом на потенциальной поверхности можно охарактеризовать с помощью коэффициентов полинома второй или более высокой степени по координатам, с помощью которых описываются возможные деформации молекулы. Обычно в качестве таких координат, получивших название естественных, принимаются изменения длин связей, валентных и других углов по сравнению с их равновесными значениями.

С помощью определенных совокупностей чисел могут быть охарактеризованы и так называемые заряды на атомах (по Малликену [3]) и на связях и т. д.

Даже непрерывные распределения электронных плотностей в молекулах могут быть описаны дискретными наборами чисел, имеющими смысл коэффициентов в линейных комбинациях атомных орбиталей, представляющих молекулярные орбитали (представление МО ЛКАО [4]).

Рассуждения такого типа можно продолжить, но и этого достаточно, чтобы обосновать первое из наших утверждений: для любой из известных сейчас молекулярных моделей можно найти адекватное математическое представление.

Прежде чем перейти к обсуждению соответствующих спектральных отображений, обратим внимание на то, как растет количество информации о свойствах конкретной системы при переходе от одной модели к другой в порядке, в каком эти модели рассмотрены выше. Это количество информации определяется совокупностью параметров, которые вводят для полного описания модели и которые, следовательно, можно определить с помощью тех или иных экспериментов, сопоставляя спектральные отображения моделей с реальным явлением. Ясно, что эту информацию можно затем с успехом использовать не только в спектроскопии, но и в общей химии, например, для прогноза хода химических реакций.

Рассмотренные выше модели молекул, первоначально чисто эмпирически введенные в науку, сейчас можно строго обосновать как результат ряда последовательных приближений общей квантовой теории строения сложных систем. Наиболее важным приближением этой теории является так называемое адиабатическое приближение, в котором разделяются движения электронов и ядер и появляется понятие потенциальной поверхности, равновесной геометрии и др.

Остановимся кратко еще на одном общем вопросе. Для создания наглядной картины объекта путем введения разного рода моделей требуется пренебречь деталями и, следовательно, неизбежно отойти от математической точности. Только решение уравнения Шредингера в форме (1) может дать почти абсолютное, лишь с незначительной погрешностью, согласие с экспериментом. Но адекватным этому уравнению является весьма неконкретное представление о молекуле просто как о совокупности связанных заряженных частиц. Расчет спектра любой другой модели к такому согласию с экспериментом привести в принципе не может, но зато эти модели создают тот сложный осязаемый образ молекулы, которым и оперирует современная наука. Здесь мы имеем дело со своеобразным проявлением введенного в науку Н. Бором принципа дополнительности, который в данном случае может быть сформулирован так: попытка точного математического описания явления затрудняет ясное понимание. Не случайно в одном из выступлений на вопрос «Что дополнительно понятию истины?» Н. Бор ответил: «Ясность» [5].

Перейдем теперь к обсуждению спектральных отображений рассмотренных моделей молекул. Связь так называемых характеристических колебаний с хромофорными атомными группировками, нашедшая свое выражение в многочисленных таблицах спектроструктурных корреляций [6, 7], позволяет построить спектральные отображения моделей молекулы в виде брутто-формул и отдельных структурных элементов или моделей в виде структурных формул, в форме набора спектральных интервалов той или иной ширины, в отдельных случаях с указанием интенсивностей полос и линий, заданных, например, в трехбалльной шкале (сильные, средние, слабые). Условия, приводящие к появлению характеристических колебаний или электронных переходов у хромофоров, рассмотрены, в частности, в монографии [8]. Наличие именно спектральных интервалов (в которых могут при наличии относительно замкнутой по строению группировки появляться полосы и линии поглощения или изучения), а не фиксированных значений частот связано с тем, что атомные группировки в молекуле испытывают разного рода влияния со стороны ближайшего окружения. Если задана целиком структурная формула и, следовательно, известно в каком окружении находится любая характерная структурная единица, то построение спектрального отображения в виде интервалов возможного появления полос поглощения или излучения становится более точным и полным, а сами интервалы более узкими. Конечно, для практических построений таких отображений надо располагать более детальными сведениями о спектроструктурных корреляциях. Эти сведения можно получить на основании эксперимента и закрепить в форме более

подробных таблиц спектроструктурных корреляций или путем приближенных, основанных на общей теории спектров, расчетов. Заметим еще, что спектральные интервалы могут быть ограничены либо жесткими границами, т. е. с помощью неравенств, либо, что лучше отвечает природной картине и позволяет строить спектральные отображения более гибко, с помощью так называемых штрафных функций. В этом случае границы интервалов не фиксируются точно и являются, если так можно сказать, «мягкими», но по мере приближения к краям интервала «штраф» начинает резко возрастать, указывая на то, что соответствующая ситуация является маловероятной.

Перейдем к следующей по уровню сложности жесткой геометрической модели многоатомной молекулы. По определению, в этой модели относительные движения ядер молекулы запрещены, и поэтому сохраняются только движения электронов и вращения молекулы как целого. Таким образом, такая модель может приводить только к чисто электронному и к вращательному спектрам (в последнем случае, если молекула имеет статический дипольный момент).

Для получения соответствующих спектральных отображений необходимо решить задачу об уровнях энергии и вероятностях переходов между ними для системы электронов, движущихся в поле неподвижных кулоновских центров (зарядов ядер атомов), и задачу о вращении дипольной системы в пространстве. Решение первой из этих задач мы в дальнейшем обсудим более подробно. Рассмотрение же второй не входит в нашу задачу. Важно сейчас только отметить, что задача о движении электронов в поле ядер может быть решена вполне строго (разумеется, численно).

Электронный спектр, отвечающий выбранной жесткой геометрической модели молекулы, будет представлять собой набор узких линий поглощения или излучения с вполне определенными интенсивностями. Такое спектральное отображение не включает важнейшего элемента — наличия разрешенной или перекрытой колебательной структуры, за счет которой, если, конечно, исключить межмолекулярные взаимодействия, и формируются всем известные, достаточно сложные контуры полос в электронных спектрах многоатомных молекул. Эта модель не дает также и чисто колебательного спектра, проявляющегося в виде большого числа полос и линий в ИК-диапазоне и в комбинационном рассеянии. Тем не менее эта модель является одной из важнейших и позволяет, как показывает практика, уловить основные черты в реально наблюдаемых электронных спектрах поглощения и люминесценции.

В спектральных отображениях следующей модели, допускающей относительные движения ядер в молекуле («мягкая», или «упругая», модель) проявляются колебательная структура в электронных спектрах (правда, для этого надо ввести подобные

же модели и для электронно-возбужденных состояний молекулы), и появляется колебательный спектр, однако только в виде «гребенки» спектральных линий без интенсивностей. Становится возможным также получить и спектр комбинационного рассеяния.

Если теперь дополнить такую модель распределением зарядов для получения еще более реалистической картины, и их изменениями при деформациях молекулы, то в ИК-спектре получим не только расположения полос поглощения на шкале частот, но и их абсолютные и относительные интенсивности. Реальные построения таких спектральных отображений требуют решения соответствующих уравнений Шредингера и вычисления вероятностей переходов между уровнями энергии. Оценка возможности таких расчетов для сложных систем будет дана ниже. Если усложнить «мягкую» пространственную модель молекулы и считать, что упругие деформации молекулы подчиняются более сложному закону, чем закон Гука (математически это выражается в том, что вместо простой квадратичной по координатам деформации потенциальной функции выбирается более сложная, например в виде полинома высокой степени, линейной комбинации потенциалов Морзе и др.), то можно построить спектральные отображения, правильно описывающие основные закономерности в спектрах обертонов и составных частот (в спектрах высших порядков). При использовании еще более детализированных моделей получаются спектральные отображения, отражающие инверсионные движения атомов в молекулах и внутренние вращения.

Не останавливаясь более на этих вопросах, отметим: важнейшим моментом сегодня является то, что имеется реальная возможность достаточно точно и однозначно рассчитать спектральное отображение для любой наиболее употребительной сейчас модели молекулы и, следовательно, вполне однозначно перейти от совокупности чисел, отвечающих параметрам модели, к совокупности чисел, характеризующих соответствующие спектральные отображения. Тем самым между такими множествами чисел устанавливается строгое математическое соответствие. Именно это обстоятельство, не имевшее места два десятка лет назад, и обеспечивает возможность перевода всей спектроскопии как метода исследования строения сложных молекулярных систем на качественно новый уровень, который может быть назван уровнем «вычислительной спектроскопии» и сулит захватывающие практические перспективы.

Возможность математически точно установить соответствие между параметрами моделей молекулы и их спектральными отображениями позволяет вполне строго поставить так называемые обратные спектральные задачи, являющиеся математическим отображением общей логики любых спектрохимических исследований. Как уже указывалось, суть обратных спектральных задач заключается в восстановлении значений параметров

молекулярных моделей по измеренным молекулярным спектрам разного типа. Некоторые важнейшие особенности решения обратных спектральных задач будут обсуждены в разд. 6.6, а здесь только укажем, что последовательность их решения заключается в следующим. Пусть мы располагаем некоторыми исходными представлениями об изучаемой системе, которые позволяют приближенно указать значения параметров, определяющих те или иные молекулярные модели. Построим соответствующие спектральные отображения этих моделей и сравним их с экспериментальными спектрами. Разумеется, теоретические спектральные отображения будут не совпадать с экспериментом. Теперь, поскольку имеется однозначное соответствие между множествами значений параметров и множествами спектральных характеристик в теоретических отображениях, можно, варьируя с помощью определенных математических приемов направленным образом значения параметров, управлять спектральными отображениями моделей так, чтобы они сближались с экспериментом. Достижение при определенных дополнительных условиях требуемого согласия теории и эксперимента будет обозначать, что модель молекулы подтверждена, а отвечающие такой ситуации числовые значения параметров модели действительно соответствуют природному объекту. Реально такое сближение теории и эксперимента требует ряда итераций, причем при каждой итерации решаются прямые спектральные задачи,

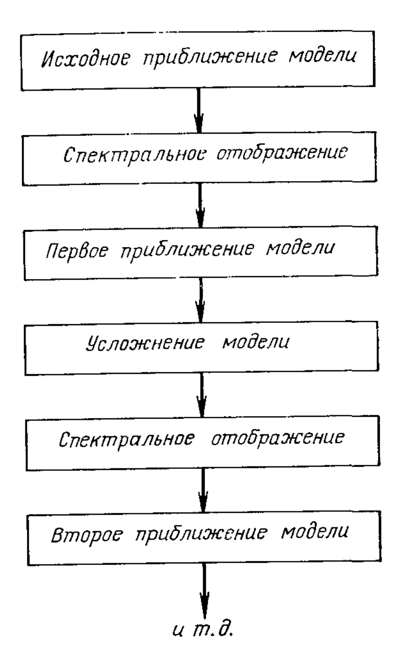


Рис. 6.2. Схема решения обратной спектральной задачи

т. е. такие, в которых по заданным параметрам модели находится ее спектральное отображение. Схема решения обратных спектральных задач представлена на рис. 6.2.

6.2. ОТ СПЕКТРОВ — К СТРУКТУРНЫМ ФОРМУЛАМ: ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВЫЕ СИСТЕМЫ И СИСТЕМЫ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

Впервые методы молекулярной спектроскопии применяли для структурно-группового анализа и идентификации сложных соединений. Эта задача и сейчас остается наиболее распространенной, решаемой с очень большой долей субъективизма на базе знаний и интуиции спектроскописта. При таком подходе методы оптической молекулярной спектроскопии существенно проигрывают по сравнению с методами ЯМР, что и является одной из причин падения в глазах ряда химиков престижа молекулярной спектроскопии как метода изучения многоатомных молекул и вытеснения его во многих случаях резонансными методами. Следует согласиться, что для решения спектрохимических задач первого уровня, т. е. структурно-групповых и идентификации молекул, методы ЯМР действительно обладают большей информативностью, хотя не надо забывать, что оптические спектры можно получить и в тех случаях, когда спектры ЯМР не могут быть зарегистрированы. Кроме того, преимущество ЯМР сохраняется лишь до тех пор, пока исследование не начинает доводиться до молекулярных моделей более высокого уровня, где методы ЯМР уже становятся просто неприменимы.

Часто помимо знания структурной формулы вещества требуется идти дальше. Однако если первый шаг сделать сравнительно легко: посмотрел в таблицы спектроструктурных корреляций или химических сдвигов и сразу понял, с какими структурными группировками имеешь дело, а потом можно додуматься и до структурной формулы, поскольку уже многое известно заранее, то для перехода к более сложным и информативным моделям необходимо провести специальные расчеты, освоить новые понятия, работать с вычислительной техникой и т. д. Все это еще не очень доступно, не стало привычным, и поэтому часто воспринимается как обуза. Обычный спектроскопист-химик считает, что этим должны заниматься теоретики. В какой степени такой взгляд оправдан сегодня — вопрос особый, но одной из главных причин такой ситуации в молекулярной спектроскопии является то, что в руках химика-экспериментатора до самого последнего времени для решения спектрохимических задач не было никакого другого аппарата, кроме тех же самых таблиц спектроструктурных корреляций.

Между тем с течением времени становилось все более ясным, что способ обработки спектральных данных даже для моделей первого уровня ни в коей мере не отвечает практическим

потребностям. В самом деле, по данным [9], сейчас известно более 10 млн. соединений, и ежегодно в мире синтезируется около 100 тыс. новых только органических. Громадное число соединений выделяется из природных. Все эти соединения должны быть идентифицированы, а по возможности изучены и более подробно. Расходы на такую работу возрастают как снежный ком. Выход из положения возможен только тогда, когда такая работа будет осуществляться в основном на ЭВМ. Для этого, очевидно, надо создать специальную математическую теорию, вычислительные алгоритмы, программы для ЭВМ. К этому спектроскописты-теоретики, традиционно воспитанные на идеях и математических методах классической и квантовой физики, оказываются неподготовленными, так как такие методы не годятся для рассматриваемой задачи.

Ее принципиальная особенность заключается в том, что первичная информация представляется в словесной форме и приходится иметь дело не с числами, функциями и привычными дифференциальными уравнениями, а с высказываниями типа: «Если в молекуле имеется группировка А, то следует ожидать появления полос поглощения в таких-то интервалах», и с методами математической логики. Одним словом, возник новый класс задач, никогда ранее в теории спектров не рассматривавшийся.

Именно в этом мы видим одну из причин того, что формализацию наиболее распространенной и исторически первой спектрохимической задачи удалось осуществить лишь в самое последнее время и позже, чем, например, формализацию кажущейся более сложной задачи о вычислении электронного спектра многоатомной системы.

Вначале формализация структурно-группового анализа молекул и их идентификации развивалась на основе специальных банков данных или информационно-поисковых систем (ИПС). Почти одновременно появились идеи, которые в дальнейшем привели к созданию действующих моделей систем искусственного интеллекта для молекулярной спектроскопии. Начнем с ИПС.

Применение ИПС для структурно-группового анализа молекул и их полной идентификации основано на достаточно наглядном принципе «отпечатка пальца». Известно, что спектр каждой молекулы, если его зарегистрировать в широком интервале, строго индивидуален. С позиции общей теории абсолютно одинаковые спектры могут быть только у абсолютно тождественных молекулярных образований. Это не означает, конечно, что в относительно узких спектральных интервалах спектры разных молекул не могут оказаться близкими. Например, все углеводороды поглощают в области 2800—3200 см$^{-1}$.

Стало быть, если поместить в память ЭВМ тем или иным способом закодированные спектры большого числа соединений, соотнеся каждому из этих соединений свою структурную формулу, то, сравнивая автоматически экспериментальный спектр идентифицируемого соединения с теми, которые имеются в ЭВМ, можно отобрать соединения, которые по спектральным признакам оказываются похожими на изучаемое. Если требуемого общего сходства не обнаружено, то можно попытаться найти сходство в отдельных спектральных интервалах, т. е. идентифицировать определенные спектральные группировки.

Простые по идее, но далеко не простые по практическому исполнению специализированные ИПС прошли за последние два десятилетия значительный путь от первых чисто опытных систем, на которых отрабатывались принципы кодировки спектров и поиск аналогов при сравнении заданных спектров с экспериментальным, до реально используемых в настоящее время для промышленных целей мощных ИПС, содержащих несколько десятков тысяч спектров разного типа. Как правило, используется не один, а несколько разных типов спектров (ИК, УФ, ПМР, ЯМР-^{13}С, МС). Обзор таких систем до 1979 г. можно найти в монографии [10]. Укажем, что в СССР наиболее мощная и работоспособная ИПС такого рода создана в Сибирском Отделении АН СССР под руководством акад. В. А. Коптюга и в настоящий момент насчитывает в составе более ста тысяч ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектров. С помощью этой системы можно решать задачи полной идентификации молекулы, если в памяти ЭВМ найдутся близкие к изучаемому соединения, и задачи структурно-группового анализа с последующим построением всех «подозреваемых» структур, когда, кроме экспериментального спектра, сообщена также брутто-формула вещества [11—13].

За последние годы в литературе появилось достаточно много оригинальных статей, посвященных описанию новых ИПС по молекулярным спектрам, а также ряд обзоров по банкам спектральных данных.

Авторы [14] разработали поисковую систему по ИК-спектрам с использованием булевой логики. Система позволяет сокращать просматриваемую исходную библиотеку из 3300 спектров до нескольких спектров в процессе поиска. В работе [15] описана поисковая система для ИК- и масс-спектров, в которой для сжатия информации применен факторный анализ. При этом проекции собственных векторов образуют новую сокращенную библиотеку, содержащую практически полную исходную информацию. Работа системы показала, что для соединений, отсутствующих в системе, подбирались достаточно близкие аналоги.

Авторы [16] описывают микрокомпьютерную ИПС, содержащую 91875 ИК-, 30476 масс- и 2229 ЯМР-^{13}С-спектров. Спектры кодированы двоичным кодом. Подобные системы, по мнению авторов, могут быть дешевы, годны для установки непосредственно в лаборатории, обладают достаточным быстродействием и дают возможность ранжировать результаты поиска по степени их приближения к предъявленному спектру.

В работе [17] охарактеризована система SIRIUS, в которую введено 18500 ИК-спектров с указанием информации о положении частот и об их относительной интенсивности. Использование относительных интенсивностей позволило значительно снизить информационный шум.

Авторы [18] рассматривают эффективность комбинированного поиска соединений по ИК-, ЯМР-^{13}-С- и масс-спектрам. На основе банка данных для 933 соединений отбираются те вещества, в спектрах которых положение наиболее интенсивного пика отличается менее чем на 10 см$^{-1}$ (в ИК), 1 м.д. (в ЯМР-^{13}С) и совпадает в масс-спектрах. Затем проводится сравнение интенсивности всех линий.

Проблемы создания банков спектроструктурной информации и соответствующих ИПС обсуждены также в работах [18—23].

Следует отметить, что чаще всего при кодировании спектров в ЭВМ используются лишь положения спектральных линий и полос и только в редких случаях интенсивности и формы контуров. Такая потеря информации приводит к тому, что нередко ИПС выдает не единственный, а несколько (иногда десятки) ответов.

Практическая эксплуатация выявила наряду с несомненными достоинствами ИПС, заключающимися в возможности быстрой и уверенной идентификации веществ из заранее заданного списка, что особенно удобно для промышленности, и ряд принципиально неустранимых недостатков. К ним прежде всего относятся следующие. Для наполнения ИПС требуется стандартизация представления спектров в ЭВМ. Тогда, если, например, в ИПС принято хранить спектр только в форме указания частот полос поглощения и в определенном спектральном интервале (обычно для ИК-спектров от 400 до 4000 см$^{-1}$), то информация (спектры) в более низкой области оказывается бесполезной. Совершенно пропадает также и информация об абсолютных и относительных интенсивностях. Спектры, зарегистрированные в газовой фазе, из-за наличия тонкой структуры невозможно сопоставить со спектрами жидкостей, и т. д. Кроме того, накопление спектров в ИПС идет, как правило, значительно медленнее, чем синтез новых соединений. Как уже указывалось, сегодня известно более 10 млн. соединений, а самые мощные ИПС содержат только 1% общей информации.

Своеобразный «консерватизм» ИПС привел к тому, что сейчас большинство специалистов в этой области придерживается взгляда, что ИПС-«монстры» не оправдывают себя (если нет очень широкой международной кооперации) и что более перспективны специализированные в отдельных отраслях (например, в фармацевтике) ИПС с объемом хранения от нескольких тысяч до двух-трех десятков тысяч спектров.

Не очень эффективны ИПС и в практике работы лабораторий, занимающихся синтезом новых соединений или идентификацией компонентов природных объектов. Это и понятно, поскольку нового соединения в ИПС не может быть в принципе.

От этих недостатков в значительной степени свободны так называемые системы искусственного интеллекта или экспертные. Основное принципиальное отличие этих систем от ИПС заключается в том, что спектры, с которыми сравнивается предъявляемый экспериментальный спектр, не хранятся с самого начала в памяти ЭВМ, но генерируются в процессе поиска решения на основании машинным путем формируемых догадок о возможных структурах изучаемого соединения. Работа систем искусственного интеллекта (СИИ) математически воспроизводит способ рассуждения специалиста при решении им задач идентификации многоатомных молекул; отсюда их второе название — экспертные (от слова эксперт).

Схематично последовательность работы СИИ может быть представлена следующим образом. На первом этапе, после введения экспериментального спектра, ЭВМ на базе специального банка спектроструктурных корреляций и аппарата математической логики решает логические уравнения и выделяет отдельные структурные элементы, появление которых не противоречит предъявленному спектру. Затем с учетом брутто-формулы анализируемого соединения, которая обязательно должна вводиться в ЭВМ, и ранее выделенных структурных элементов на основе общих химических правил (валентности и др.) и математической теории графов генерируются все возможные химические структуры соединений. Эта совокупность «подозреваемых» структур образует группу гипотез, которые и должны проверяться на истинность при последующем анализе. Такая проверка проводится путем построения приближенных спектров (спектральных отображений) всех исходных структур и сопоставления их с экспериментальным. В результате происходит отфильтровывание лишних структур.

В случае неоднозначного ответа или при желании продолжить исследование молекулы на уровне молекулярных моделей более высокого, чем структурная формула, типа, можно перейти к построению пространственных изображений отобранных структур и их спектральных отображений с целью получения, например, ответа о *цис-*, *транс-* и поворотной изомерии, для анализа свойств химических связей и др. Общая схема действия СИИ широкого назначения представлена на рис. 6.3.

Как видно из этого краткого описания, СИИ базируются на довольно большой сумме общих знаний: спектроструктурных корреляциях, правилах общей и структурной химии, теории спектров и др. Поэтому СИИ отличаются сложностью математического оформления, с использованием различных разделов дискретной и непрерывной математики. Важно то, что в отличие от ИПС «знания» СИИ являются весьма общими и фундаментальными, и поэтому мало изменяются во времени. Кроме того, спектры могут генерироваться в любых спектральных ин-

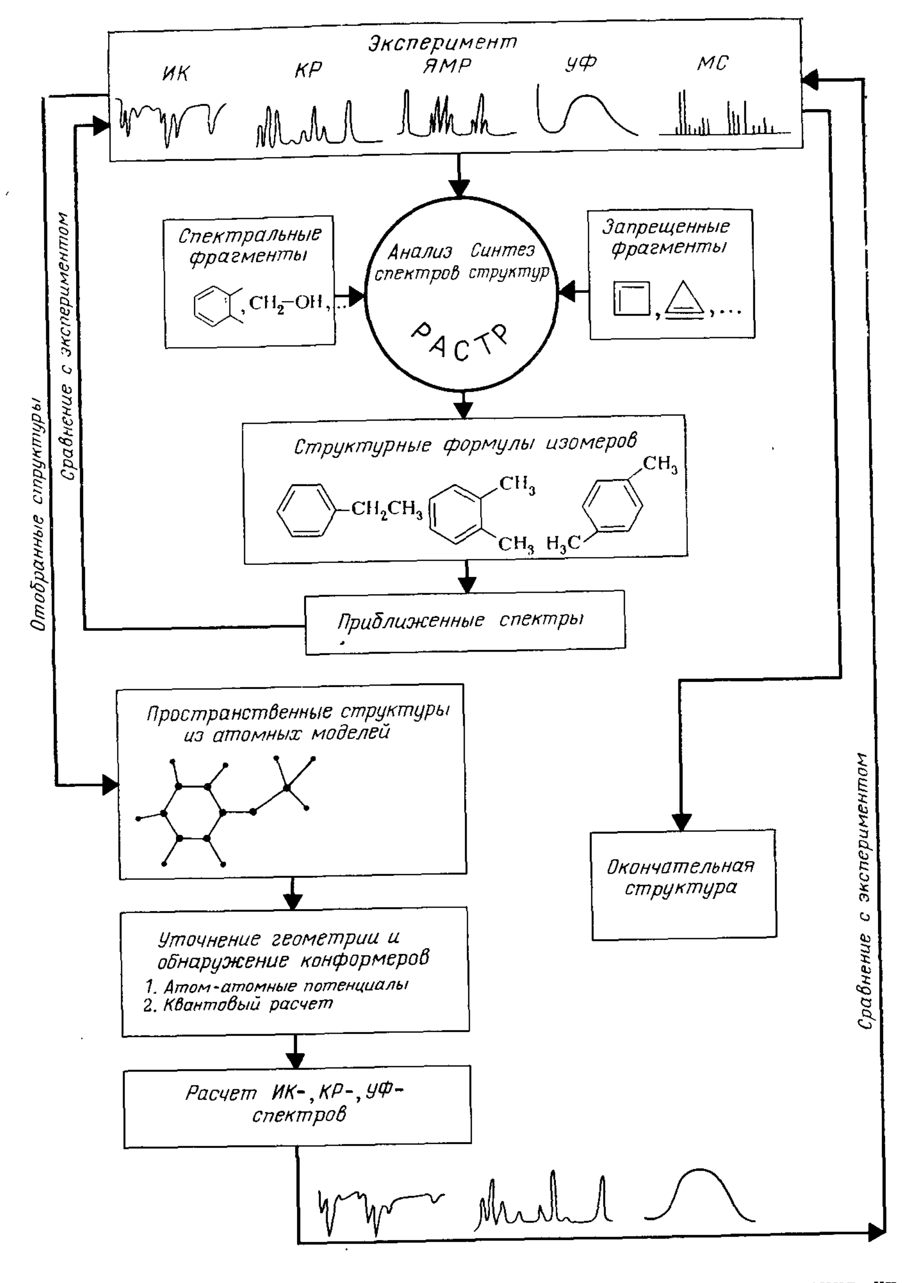


Рис. 6.3. Схема СИИ для идентификации молекул и исследования их структуры и строения

тервалах с разной степенью подробности, что позволяет использовать любую спектральную информацию. Это обеспечивает возможность работы таких систем с широким кругом соединений, легкую достройку СИИ и дополнение «знаний» и т. д. Конечно, за все эти преимущества приходится расплачиваться сложностью систем.

В последние годы наметилась также естественная тенденция сближения ИПС и СИИ и построения обобщенных систем обработки спектральной информации, причем ИПС служат источником получения общих «знаний» для последующей работы СИИ.

Первые работы по созданию СИИ появились в 1968 г. [24—26], причем в [24, 25] авторы развили теорию структурно-группового анализа (СГА), основанную на методах математической логики. К настоящему времени достижения в области СИИ для молекулярной спектроскопии обобщены в двух монографиях [10, 27], в ряде обзоров, например [28—31], изложены в многочисленных оригинальных статьях.

В области систем искусственного интеллекта, ориентированных на установление структуры молекул по их спектрам, интенсивно работает несколько исследовательских групп. С 1969 г. публикует свои работы группа DENDRAL [27], которая целенаправленно развивает стратегию эвристического поиска, основанную на генерировании всех структурных формул, удовлетворяющих наложенным ограничениям и эмпирической формуле вещества. Одним из последних достижений этого коллектива является создание программы GENOA [32]. Главной отличительной особенностью программы GENOA является возможность с ее помощью идентифицировать соединения с фрагментами, имеющими общие атомы, налагающиеся друг на друга при стыковке фрагментов. Такая ситуация нередко возникает, когда фрагменты обнаруживаются несколькими независимыми спектральными методами. Поскольку генерация структур всегда осуществляется из фрагментов, не имеющих общих атомов, в программе GENOA предусмотрено, что подготовка фрагментов к синтезу структур выполняется компьютером в интерактивном режиме. Другая особенность системы состоит в рациональном учете альтернативных субструктур, т. е. фрагментов, имплицирующихся одним и тем же спектральным признаком. В GENOA большую роль играют ограничения, вводимые химиком в виде набора неперекрывающихся фрагментов. Первичные ограничения могут быть заданы в виде контура скелета молекулы и установленных из разных источников (спектры, химические эксперименты) фрагментов. Программа строит все пути, удовлетворяющие каждому новому вводимому ограничению при условии контроля за выполнением ранее наложенных. Каждый путь представляет отдельный «вариант» («case») — неполную в общем случае структуру, включающую и не связанные между собой фрагменты и атомы. Лавинообразный рост числа «вариантов» предот-

вращается благодаря непрерывному контролю химика, отсекающего нежелательные пути. Контроль за результатами наложения ограничений осуществляется визуально с помощью дисплея или графопостроителя. Окончательным результатом работы программы является составление структурных формул, удовлетворяющих всем наложенным ограничениям.

Структуры, выделенные программой GENOA, могут быть исследованы далее для выявления возможных стереоизомеров, что осуществляется с помощью программы STEREO [33], разработанной в этой же группе. Здесь для распознавания структуры молекулы стереоизомерия используется как источник дополнительных ограничений на структуры.

В работах группы DENDRAL большое внимание уделяется предсказанию спектров предполагаемых структур для проверки их правдоподобия. Предложены методы и программы интерпретации и предсказания масс-спектров [34], спектров ЯМР-^{13}С [35—38] и ЯМР-^{1}Н [39]. В настоящее время благодаря включению в систему банка данных программы DENDRAL, первоначально ориентированные на специальные структурные исследования, становятся инструментом аналитической химии.

Большое число работ посвящено описанию различных стадий развития системы CHEMICS [40—43]. Последний вариант системы [43] способен распознавать соединения, содержащие атомы С, Н, N, О, S и галогенов с использованием ЯМР-, ИК- и масс-спектров. Молекулярная формула неизвестного вещества задается исследователем или находится автоматически по ЯМР-^{13}С и масс-спектрам. Для установления структуры используется библиотека фрагментов (компонентов) и их признаков в спектрах ЯМР-^{13}С, ПМР и ИК. Класс СНО представляют 189 компонентов, а для работы с образцами, содержащими, кроме того, азот, серу и галогены, потребовалось включить еще 572 компонента. Система устанавливает наборы фрагментов, согласующиеся с брутто-формулой и спектральными данными, после чего из наборов генерируются структурные формулы — кандидаты. При этом возможен ввод заведомо известных или предполагаемых фрагментов и ограничений на размеры циклов. Для сокращения числа кандидатов используют предсказание числа сигналов в спектрах ЯМР-^{13}С (но не самих спектров) и вычисление индекса энергии напряжения. Сопоставление вычисленных значений с экспериментальными позволяет исключить из рассмотрения некоторые структуры. Авторы приводят примеры распознавания молекул класса С, Н, О, содержащих 10—13 атомов скелета.

В работах [44—50] описана система CASE, ориентированная главным образом на распознавание структуры природных соединений. Интерпретация спектров в CASE производится с участием химика, который выявляет структурные особенности исследуемого вещества с использованием программ анализа ИК-спектров [45, 46] и спектров ЯМР-^{13}С [47, 48]. Отбор наиболее вероятных изомеров после их генерирования осуществляется с помощью программы предсказания числа сигналов в спектрах ЯМР-^{13}С [48]. Особенность применяемого в этих работах подхода состоит в том, что обнаружение функциональных групп по ИК-спектрам производится по правилам, специфическим для каждой группы. Аналогичный подход использован при создании системы PAIRS, предназначенной для интерпретации ИК-спектров в конденсированной [51, 52] и газовой [53] фазах. В работах [54, 55] описан язык, разработанный для описания правил интерпретации ИК-спектров в системе PAIRS.

Система SEAC [55] способна распознавать структуру соединений, содержащих С, Н, N, О, Cl, Br, I и подчиняющихся определенным ограничениям. Используется машинная библиотека, которая содержит спектроструктурные корреляции для ИК- и ПМР-спектров в отдельности, а также фрагменты с комбинированными признаками. Спектры каждого вида интерпретируются с помощью специальных программ, выбор которых определяется элементным составом вещества. Генерация структур основана на введенной авторами операции векторного деления. В качестве примеров приведены распознанные структуры с числом скелетных атомов не более 10.

Авторы [56] описывают систему СТРУКТУРА, выполняющую идентификацию веществ состава С, Н, N, О, S, галогены по ИК-, ПМР- и ЯМР-^{13}С-спектрам. Используется библиотека, состоящая из 32 микрофрагментов молекулы, и для каждого набора строятся варианты структур. Окончательно отбираются структуры, которые не противоречат введенной информации, причем число решений невелико, если молекула содержит 10—12 скелетных атомов.

В литературе описан ряд программ, способных обнаруживать фрагменты по спектрам ЯМР-^{13}С [57—60] или по комбинации спектров. Так, система ASSIGNER [60, 61] предназначена для обнаружения функциональных групп по ИК- ЯМР-^{13}С-спектрам.

Разработанная Эляшбергом, Серовым и др. под руководством автора этой статьи система искусственного интеллекта РАСТР детально описана в [10, 62—64]. Эта система позволила отработать основные принципы СИИ и послужила образцом для построения более совершенных. В качестве исходной информации в системе РАСТР используется брутто-формула вещества, ИК-, УФ-, ПМР- и масс-спектры и машинная библиотека спектроструктурных корреляций. Для каждого вида спектров разработана своя библиотека типичных фрагментов (БТФ), причем главная роль отводится ИК-спектроскопии. ИК-Библиотека состоит из активного массива, используемого при структурно-групповом анализе (СГА), и пассивного, применяемого в качестве фильтра для проверки структур-кандидатов.

В результате дальнейших исследований создана диалоговая система РАСТР-2 [65], способная оперировать с крупными

структурами, содержащими до 40 скелетных атомов, и идентифицировать соединения по спектрам ИК-, ПМР- и ЯМР-^{13}С.

Для повышения дискриминирующей способности системы для каждого фрагмента из БТФ, помимо его валентности и брутто-формулы, вводятся интервалы изменения значений спектральных признаков в ИК-, ПМР- и ЯМР-^{13}С-спектрах. Благодаря такому подходу отпадает необходимость иметь специальные библиотеки для СГА по каждому виду спектров в отдельности. В качестве признаков в ИК-спектрах задаются интервалы частот и полуширин полос, а также ожидаемые интенсивности в пятибалльной шкале. Для спектров приводятся интервалы изменения химических сдвигов, констант спин-спинового взаимодействия и ожидаемые мультиплетности. С каждым фрагментом, помимо спектральных признаков, сопоставляют дескрипторы — по одному на атом, имеющий свободные валентности. Дескриптор показывает возможность присоединения к данному атому гетероатомов, ароматических циклов, кратных связей, атомов водорода. Если число свободных валентностей при данном атоме больше единицы, то дескриптор указывает, могут ли они образовать кратную связь. Помечается также возможность вхождения фрагмента в цикл. Дескрипторы позволяют достаточно точно описать разрешенное положение фрагмента в молекуле, что используется для исключения структур, не удовлетворяющих этим требованиям. Фрагменты из БТФ могут содержать до 15 скелетных атомов. На первом этапе производится СГА в диалоговом режиме, обеспечивающем тесное взаимодействие специалиста с программой. Обмен информацией между оператором и ЭВМ осуществляется через дисплей. Программа производит опрос исследователя, одновременно поясняя ему, в какой форме она ждет ответа. В ходе диалога в ЭВМ вводят брутто-формулу вещества и все его доступные спектры. Программа формирует и выдает на дисплей логические сдвиги в экспериментальных спектрах с фрагментами из БТФ, присутствие которых возможно в анализируемом соединении. Специалист, используя априорные знания об образце, может корректировать «рассуждения» ЭВМ: исключить из импликаций или добавить в них библиотечные фрагменты, вводить любые новые («химические») фрагменты, изменять найденные программой вероятные наборы фрагментов, формировать наборы по своему усмотрению, и т. д.

На втором этапе из наборов фрагментов, одобренных специалистом, генерируются структурные формулы всех изомеров данного состава при наложении дополнительных ограничений на структуры. Ограничения накладываются также в режиме диалога. При этом могут быть заданы обязательные и запрещенные фрагменты (для тех и других допускается наличие общих атомов с фрагментами из БТФ и новыми фрагментами, введенными при СГА), а также максимальная кратность связей r_m, образующихся при математическом синтезе структур.

Последнее позволяет подавить математический синтез структур, содержащих $r > r_m$, что дает несомненный выигрыш машинного времени. Заданием минимального размера циклов предотвращается генерация напряженных структур, содержащих малые циклы, если химик располагает соответствующей информацией.

Фрагменты (новые, обязательные и запрещенные) вводят в ЭВМ путем изображения их структурных формул в привычном для химика виде на экране дисплея. Генерация изомеров происходит с учетом требований дескрипторов, благодаря чему удается избежать прохождения многих лишних структур.

На третьем этапе раскрывается строение фрагментов, входящих в структурные формулы как «макроатомы», и все изомеры проверяются на соответствие экспериментальным спектрам. При этом осуществляется дополнительная фильтрация структур через специализированную ПМР-БТФ, содержащую 270 фрагментов. Библиотека фильтров может быть пополнена и другими специализированными БТФ (ИК-, ЯМР-^{13}С-, УФ-, МС-). Рисунки структурных формул, полностью удовлетворяющих машинным знаниям и введенным ограничениям, которые были использованы при идентификации, печатаются, причем программа уверенно справляется с изображением весьма сложных молекул, в том числе мостиковых полициклических.

Следует отметить, что систему РАСТР-2 можно применять в режиме фильтрации для проверки соответствия библиотекам фильтра различных вариантов структурных формул, предложенных непосредственно химиком.

Эффективность системы РАСТР-2 была подтверждена решением большого числа спектроаналитических задач, среди которых значительную долю составили задачи идентификации фосфорорганических соединений на основе специализированной ИК-БТФ для фосфорсодержащих фрагментов. Примеры структур, распознанных с помощью системы РАСТР-2, приведены ниже:

Последующее усовершенствование системы РАСТР предполагается осуществить на основе специально разработанного и значительно более емкого языка общения с ЭВМ, позволяющего оперировать сложными словесными спектроструктурными связями на базе логики предикатов и аппарата нечетких множеств [66].

Есть все основания ожидать, что как ИПС, так и СИИ, являющиеся сейчас еще экзотическими, в ближайшие годы станут широко доступным и стандартным аппаратом для решения задач первого уровня (установление модели молекулы в виде структурной формулы) на основании данных оптических и других спектров [67].

Интересно обратить внимание на то, что работы по формализации структурно-группового анализа и идентификации многоатомных молекул и по созданию СИИ явились одной из первых попыток введения в химию как науку адекватного ей математического аппарата и его практического использования. В самом деле, привычный для естественных наук математический аппарат развивался в значительной степени параллельно развитию физики и во многом для удовлетворения ее потребностей. При этом в физике основные соотношения между явлениями, по-видимому, из-за того, что эта наука изучает все же более простые объекты, удается описать в виде дифференциальных уравнений. Поэтому в основе математической физики и лежит аппарат непрерывной математики. Этот аппарат не может быть применен для характеристики основных связей в химии, которые формулируются в форме словесных высказываний, причем изложение химических знаний изобилует «черными ящиками». Напомним, что под «черным ящиком» в логике понимается утверждение типа «если ..., то ..., но почему (детально!) — не знаю». Именно поэтому накопившая громадный объем фактических сведений химия до сих пор в непропорционально малой степени пользуется математикой. Работа по формализации химии на базе аппарата дискретной математики началась лишь в последние 10—15 лет и, безусловно, сулит громадные перспективы. С одним из интенсивно развивающихся направлений новой математической химии, связанным с выбором оптимальных путей синтеза сложных соединений, можно ознакомиться, например, по работам [68, 69]. В целом же можно сказать, что настоящая математическая химия делает лишь самые первые шаги. Приятно сознавать, что определенную роль здесь играет и развитие теории молекулярной спектроскопии.

6.3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Выше отмечалось, что следующей после структурной формулы по уровню сложности и детальности моделью молекулы является жесткая пространственная модель. Построение ее спектрального отображения требует решения задачи о движении большого числа электронов в поле многих неподвижных положительно заряженных кулоновских центров (ядер атомов).

Расположив эти центры в некоторой декартовой системе координат, можно записать соответствующее уравнение Шредингера для такой задачи:

$$(\hat{T}_э + V_{эя} + V_{ээ})\,\psi_э = E_э\psi_э \tag{2}$$

[обозначения те же, что и в (1), но $E_э$ и $\Psi_э$ относятся только к электронам].

Решения такого уравнения и получение следствий из него составляет содержание квантовой химии, к руководствам по которой мы и отсылаем читателей [70—74], ограничившись в этом обзоре лишь рядом общих замечаний. Прежде всего укажем, что невозможность аналитического решения уравнения [2] для сложных систем приводит к необходимости использовать численные методы.

Реальной основой таких методов являются вариационные. Суть простейшего из них заключается в следующем. Пусть мы знаем набор таких функций (они называются базисными), с помощью линейной комбинации которых можно приближенно описать точную собственную функцию уравнения (2):

$$\psi_э \approx \sum_{к} c_к \Phi_к,$$

где $\Phi_к$ — базисные функции; $c_к$ — варьируемые коэффициенты при них.

Тогда после подстановки такого представления в (2) получим:

$$(\hat{T}_э + V_{эя} + V_{ээ})\left(\sum_{к} c_к\Phi_к\right) = E_к\left(\sum_{к} c_к\Phi_к\right). \tag{3}$$

Умножая (3) слева на $(\sum_k c_к\Phi_к)$, получим после интегрирования правой и левой части по всем переменным:

$$\sum_{к,n} c_к c_n \left[\int \Phi_n (\hat{T}_э + V_{эя} + V_{ээ})\,\Phi_к dv\right] = E_э \sum_{к,n} c_к c_n \left[\int \Phi_к\Phi_n dv\right]. \tag{4}$$

Если базисные функции Φ_κ неизменны, то интегралы

$$h_{n,\kappa} = \int \Phi_n (\hat{T}_э + V_{эя} + V_{ээ}) \Phi_\kappa dv \quad \text{и} \quad s_{n,\kappa} = \int \Phi_\kappa \Phi_n dv$$

суть константы.

На основании (4) можно записать, что

$$E_э = \sum_{\kappa,n} c_\kappa c_n h_{n,\kappa} \Big/ \sum_{\kappa,n} c_\kappa c_n s_{n,\kappa}. \qquad (5)$$

Будем теперь варьировать коэффициенты c_κ так, чтобы величина $E_э$ уменьшалась при одновременном условии, что квадратичная форма $S = \sum_{\kappa,n} c_\kappa c_n s_{n,\kappa}$ становится равной единице. Такой путь решения отвечает физическому условию о том, что, будучи предоставленной сама себе, система из многих электронов в поле неподвижных положительных центров примет состояние с минимальной энергией. Выполнить такое условие математически удается, потому что среди всех возможных значений c_κ один набор их обязательно приведет к минимальному возможному при данной постановке задачи значению энергии $E_э^{(0)}$. Это следует из свойства квадратичных форм $\sum_{\kappa,n} c_\kappa c_n h_{n,\kappa}$ и $\sum_{\kappa,n} c_\kappa c_n s_{n,\kappa}$ и решения задачи о приведении этих квадратичных форм к сумме квадратов (или поиска их экстремумов). Такое значение $E_э^{(0)}$ принимается в качестве энергии основного состояния системы, а все другие значения $E_э^{(m)}$ отвечают энергиям возбужденных состояний.

Можно показать, что вариационное решение квантовой задачи может быть сколь угодно близким к истинному, если базисные функции выбраны достаточно удачно и число их велико. При этом приближенное решение будет стремиться к точному сверху, т. е. со стороны больших энергий. В принципе проверить качество вариационного решения всегда можно, увеличивая размер базиса, т. е. число базисных функций, и следя за тем, достигается ли вариационный предел. Этот процесс, правда, для случая другой задачи (о колебаниях молекулы), который будет рассмотрена ниже, демонстрирует рис. 6.4.

Важнейшим моментом, связанным с поиском решения квантовой задачи вариационным методом, является выбор вида базисных функций. В теории электронных спектров многоатомных молекул в качестве таких функций выбирают так называемые слейтеровские детерминанты [70], содержащие молекулярные орбитали, на которых и «размещаются» электроны (не более двух на каждой орбитали в соответствии с принципом Паули).

Обычно такие орбитали также находят вариационным методом с помощью решения вспомогательной задачи о движении одного электрона в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов. Это делается многократно, так что после пер-

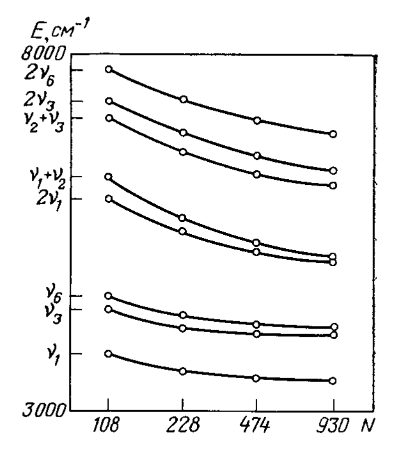


Рис. 6.4. Достижение вариационного предела при вычислении ангармонических уровней энергии молекулы C_2H_6 (N — число базисных функций)

вого решения одноэлектронной задачи при заданном нулевом приближении распределения электронов все электроны перераспределяют на полученных в результате первого решения орбиталях; при этих условиях решение задачи повторяется, что дает второй набор орбиталей, и т. д. Как правило, оказывается, что в результате такого последовательного перехода от одного набора к другому энергия основного состояния монотонно понижается вплоть до некоторого предела. Такой процесс поиска решения получил название самосогласования [метод самосогласованного поля Хартри — Фока (ССП)].

Хотя доказательств того, что процесс самосогласования всегда сходится к некоторому минимальному пределу, не имеется, в большинстве случаев это действительно наблюдается. Такой предел получил название хартри-фоковского.

Базисными функциями в вариационном методе ССП являются атомные функции разного типа, в частности и водородоподобные, центрированные на соответствующих ядрах молекулы. Выбор подобного базиса оправдан тем, что в приближении невзаимодействующих атомов такое представление является, очевидно, вполне точным, а при сближении атомов до типичных для межатомных молекул расстояний атомные функции разных ядер начнут смешиваться, что математически и будет выражаться в появлении перед ними определенных коэффициентов. Таким образом, приходим к приближенному представлению одноэлектронной молекулярной орбитали (МО) в виде получившей широчайшее распространение и введенной одним из первых в науку Малликеном [75] линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

Помимо удобств вычислительной процедуры, такое представление важно еще и тем, что хорошо известная химикам индивидуальность атомов сохраняется в нем даже тогда, когда они входят в состав сложной молекулы; оно отличается также большой наглядностью. На его основе естественно вводятся такие понятия, как заряды атомов и порядки связей, и др. Все это создает наглядный образ электронного строения молекулы, которым легко оперировать при всякого рода общих рассуждениях. Не случайно именно представления о симметрийных свойствах МО ЛКАО легли в основу формулировки знамени-

тых, отмеченных Нобелевской премией, правил Вудворта — Гофмана [76].

Введенное вначале интуитивно, представление одноэлектронной МО в виде ЛКАО было недавно строго обосновано [77]. Этот же автор предложил и другой пригодный для описания спектров метод решения электронной задачи, основанный на переходе к импульсному представлению уравнения Шредингера [78]. Такой подход сулит заманчивые перспективы, однако еще программно не оформлен и не испытан при решении конкретных задач.

Мы не будем касаться в обзоре различных аспектов собственно вычислительных процедур. Отметим только, что они достаточно хорошо разработаны и реализованы в многочисленных вариантах на ЭВМ, хотя и являются очень громоздкими.

Остановимся, однако, на одном принципиальном моменте. При описании общей идеи вариационной процедуры было показано, что задача требует определения экстремальных свойств двух квадратичных форм, в которых варьируемыми величинами (координатами квадратичных форм) являются коэффициенты $c_к$, а постоянными являются интегралы

$$h_{к,n} = \int \Phi_к (\hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя}) \Phi_n dv \quad \text{и} \quad s_{к,n} = \int \Phi_к \Phi_n dv.$$

При использовании МО ЛКАО эти интегралы представляются линейными интегралами более простых, которые содержат АО, но все же весьма громоздких трех- и шестимерных интегралов. Кроме того, этих интегралов очень много (число их растет как N^4, где N — число АО в ЛКАО). Это приводит к тому, что при практической реализации для достаточно сложных молекул даже на современных ЭВМ процедура расчетов ab initio, когда последовательно выполняются все вычисления с очень высокой точностью, оказывается очень громоздкой и нередко экономически невыгодной. Здесь и пришла на помощь та наглядность МО ЛКАО и ее связь с фундаментальными представлениями о строении молекул и свойствах атомов в молекулах, которые были накоплены эмпирической химией. Оказалось, что можно не вычислять все встречающиеся в точной теории интегралы, а, исходя из физического смысла и выделяя те части их, которые описывают локальные свойства, ввести вместо них эмпирические заимствованные из опыта или из других более простых расчетов параметры (например, потенциалы ионизации атомов). Тем самым, пренебрегая помимо этого большим числом малых по величине интегралов, можно несравненно упростить вычислительную процедуру, сделав ее реальной для молекул, содержащих несколько десятков атомов. Соответствующие методы расчета получили название полуэмпирических, и их сейчас известно довольно много [74, 79]. Введение таких квантовохимических параметров и применение полуэмпирических

Таблица 6.2. Результаты расчетов электронных спектров методом ЧПДП/С

Молекула	Расчет		Эксперимент	
	E, эВ	f	E, эВ	f
Нафталин	4,03	0,002	3,97	0,002
	4,67	0,148	4,65	0,102
	5,55	0	5,58	
	5,67	1,866	5,89	1,0
	5,79	0		
	6,02	0,672	6,13	0,3
	6,53	0	6,52	0,1
	6,53	0		
Пиридин	4,3	0,01	4,30	0,003
	4,8	0,07	4,80	0,04
	5,5	0	Не набл.	
	6,2	0,06	6,2	0,1
	7,0	1,79	7,2	1,3
Пиразин	3,5	0,01	3,8	0,01
	4,6	0,18	4,8	0,01
	4,7	0	3,7(?)	
	5,1	0	Не набл.	
	6,3	0,20	6,3	0,15
	6,9	0	6,7—6,9	
	7,4	0,58		
	7,6	0		
	7,7	0	7,5	1,0
	7,8	0		
	7,8	0,80		
Фульвен	3,59	0,028	3,42	0,008
	5,26	0,377	5,28	0,34
	5,70	0		
	6,09	0,010		
	6,28	0,004		
	6,62	0		
	6,69	0,197	6,14	
	6,84	0,995	6,92	
6-Винилфульвен	3,38	0,018	3,12	~0,01
	4,43	1,008	4,20	0,54
	5,38	0		
	5,92	<0,001		
Гептафульвен	3,17	0,046	2,91	0,02
	4,42	0,565	4,43	0,39
	5,54	<0,001		
	5,92	0		
	5,99	0,190		
	6,11	0,014	5,8	0,5

теорий важно еще и потому, что на этой основе можно в процессе решения обратных спектральных задач корректировать сами молекулярные модели, не прибегая, например, к нереалистическим изменениям геометрии системы с целью достижения лучшего согласия с экспериментом.

Достигаемую сейчас точность расчетов электронных спектров многоатомных молекул демонстрирует табл. 6.2. На рис. 6.5 и 6.6 показаны карты электронной плотности для основного состояния молекулы и изменения электронной плотности при

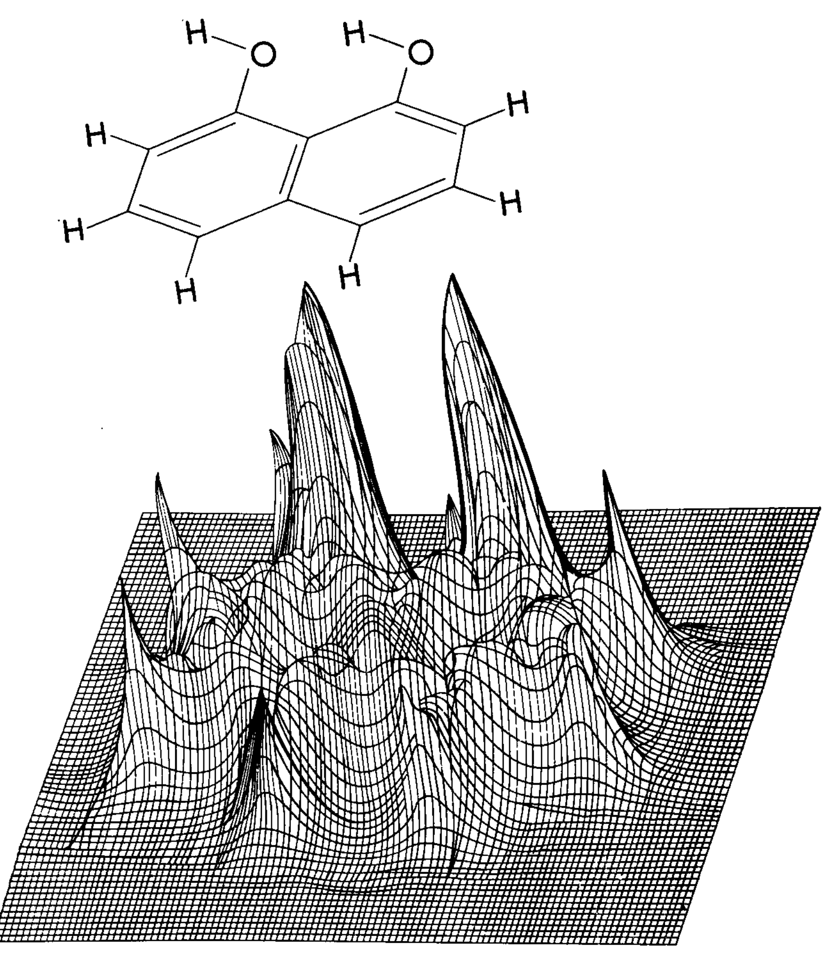


Рис. 6.5. Распределение электронной плотности в молекуле 1,8-дигидрокси-нафталина (несимметричная конформация, сечение в плоскости молекулы)

переходе в электронно-возбужденное состояние. Эти карты получают на базе расчетов уровней энергии и волновых функций; они отличаются очень большой наглядностью, в частности, позволяют судить о характере химической связи, переносе заряда при электронном возбуждении и т. д. Карты можно строить для разных сечений пространства молекулы, что позволяет следить за поведением σ-скелета и π-электронной плотности.

Любое изменение геометрии «жесткой» модели сразу же отражается на ее спектре, т. е. позволяет судить о планарности молекул, их изомерии, в частности таутомерии, и др. К сожалению, сейчас реально расчеты электронных спектров многоатомных молекул могут быть проведены лишь для соединений, содержащих атомы первых периодов таблицы Менделеева. Это

связано, во-первых, с тем, что по мере продвижения вниз по таблице все более трудным становится подбор параметров для полуэмпирических схем и, во-вторых, с тем, что для систем с тяжелыми ядрами уже заметны эффекты, требующие учета релятивизма и перехода от уравнения Шредингера к уравнению Дирака.

Мы рассмотрели принципы решения задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер. Очевидно, что найденные значения $E_э^{(m)}$ не изменяются при трансляциях и вращении молекулы как целого в заданной декартовой системе координат. Однако если относительное расположение ядер выбрать другим, то значения $E_э^{(m)}$ изменятся.

Если охарактеризовать относительные расположения ядер или, что то же самое, геометрическую структуру «жесткой» пространственной молекулы набором внутренних координат деформации (наиболее употребительны для этих целей координаты, связанные с изменениями длин связей, валентных углов и

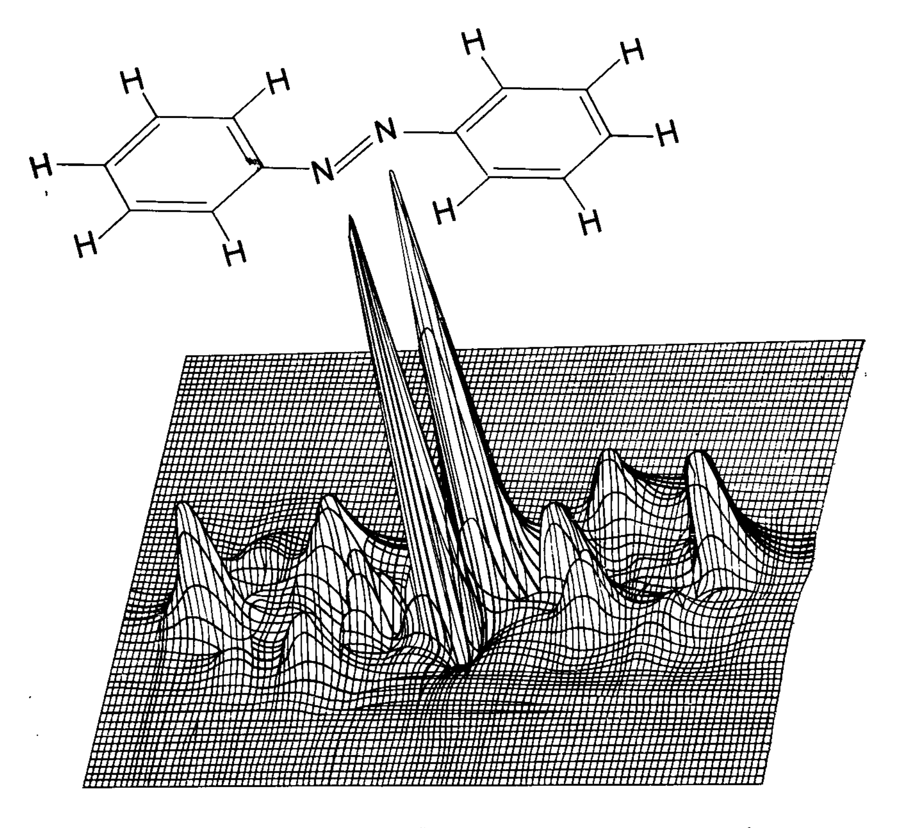


Рис. 6.6. Распределение электронной плотности в молекуле азобензола при $S_0 \longrightarrow S_1$-переходе (сечение проведено на расстоянии 0,005 нм над плоскостью молекулы)

т. д. по сравнению с некоторыми начальными; такие координаты получили название естественных), тогда при непрерывном их изменении значения энергий $E_э^{(m)}$ в пространстве этих координат образуют гладкие поверхности. Если к каждому значению $E_э^{(m)}$ на такой поверхности прибавить аддитивно энергию кулоновского отталкивания ядер для положения, отвечающего данной деформации (данной точке в пространстве мгновенных значений естественных координат), то мы снова получим набор поверхностей, которые принято называть потенциальными.

Понятие потенциальной поверхности в общей теории строения молекул является фундаментальным, так как, помимо ряда дополнительных важных причин, дает возможность еще говорить об определенной геометрии молекулы, связывая ее с положениями минимумов на этих поверхностях. По виду потенциальной поверхности можно разделить молекулы на классы устойчивых (один глубокий минимум на поверхности), инверсионных (два минимума), поворотно изомерных (несколько периодически повторяющихся минимумов) и др. Такое деление верно как для основных, так и для электронно-возбужденных состояний, что и позволяет обсуждать поведение молекулы при переходе в другое электронное состояние.

Зная значения энергии в достаточно большом числе точек потенциальной поверхности (производя для каждой точки решение электронной задачи при фиксированных положениях ядер), можно затем аппроксимировать ее подходящей аналитической функцией в пространстве внутренних относительных координат ядер. Именно эта функция и входит в уравнение Шредингера для внутренних ядерных движений при описании их раздельно от электронных, т. е. в так называемом адиабатическом приближении. Это приближение основано на большой разнице в массах электронов и ядер и является достаточно хорошим.

Выделение ядерных движений как отдельного вида отвечает следующей модели — модели «упругой» молекулы.

6.4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Переход к «упругой» пространственной модели приводит к новым моментам в спектральном отображении: появляются колебательный спектр и колебательная структура в электронном спектре. Первый наблюдается в ИК-спектре или в спектрах комбинационного рассеяния, вторая проявляется в форме сложных контуров электронных полос либо в виде их тонкой структуры, если по условиям эксперимента эту структуру удается разрешить.

Внутренние движения ядер описываются своим уравнением Шредингера, которое задается в пространстве криволинейных

(естественных) координат и имеет следующий вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,j} t^{1/4}\frac{\partial}{\partial q_i}\tau_{ij}(q)\,t^{-1/2}\frac{\partial}{\partial q_i}t^{1/4}+V(q)\right]\varphi_я = E_я\varphi_я, \qquad (6)$$

где символом q обозначены внутренние координаты; $\tau_{ij}(q)$ — так называемые кинематические коэффициенты, зависящие от этих координат и возникающие в классическом выражении для кинетической энергии при переходе от декартовых к криволинейным координатам $\left(T_{кин}=\frac{1}{2}\sum_{i,j}\tau_{ij}(q)p_ip_j;\ p_{i(j)}\right.$ — обобщенные импульсы); t — детерминант матрицы, составленной из этих коэффициентов; $V(q)$ — потенциальная функция, полученная описанным выше способом.

Вся задача решается в системе естественных координат именно для того, чтобы отделить от внутренних движения молекулы как целого — поступательные и вращательные.

В общем случае функция $V(q)$ представляется суммой

$$V(q) = V_{кол} + V_{вр} + V_{инв} + V_{взаим},$$

где $V_{кол}$ — часть потенциальной функции в меньшем по размерности (по сравнению с исходным) пространстве внутренних координат, в котором потенциальная поверхность имеет один глубокий минимум; $V_{вр}$ — часть потенциала, связанная со степенями свободы, отвечающими внутреннему вращению; $V_{инв}$ — потенциал инверсионного движения; $V_{взаим}$ — потенциал взаимодействия всех этих видов движения.

Наиболее часто встречается случай, когда внутренние вращения и инверсия отсутствуют. Тогда потенциальная функция имеет лишь один член $V_{кол}$ и упрощается кинетическая часть уравнения.

При малых колебаниях можно ограничиться представлением $V_{кол}$ лишь в форме квадратичного полинома ($V_{кол} = \Sigma u_{ij}q_iq_j$), а в кинетической части считать величины $\tau_{ij}(q)$ константами. В этом случае уравнение (6) примет простейший вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,j}\tau_{ij}\partial^2/\partial q_i\partial q_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j}u_{ij}q_iq_j\right)\varphi_{кол} = E_{кол}\varphi_{кол} \qquad (7)$$

и легко решается после разделения переменных при одновременной диагонализации двух квадратичных форм (кинетический и потенциальный члены) и перехода к так называемым нормальным координатам. Коэффициенты u_{ij} называются силовыми постоянными и широко используются для характеристики типов химических связей, построения разного рода корреляций и др.

Приближение, отвечающее уравнению (7), называется гармоническим приближением и является базовым в теории колебаний многоатомных молекул. Оно оказывается вполне приемлемым при характеристике основных спектров в области ниже 4000 см$^{-1}$, но приводит к совершенно неправильной картине при

описании спектров высших порядков — обертонов и составных частот.

Решение уравнения (6) представляет значительные трудности, хотя и изучалось еще до 40-х годов. Решительный шаг в преодолении этих трудностей был сделан лишь в последнее время [80—85] в связи с развитием для этой цели техники вариационных вычислений. В результате сейчас вполне реальными являются расчеты колебаний с большими амплитудами (в отдельных случаях вплоть до границы диссоциации) систем, содержащих до 20—25 атомов, без всяких ограничений типа молекул и особенности их пространственного строения. Предложен также общий метод решения задач о движениях, связанных с инверсией и внутренним вращением [86, 87]. Следует отметить, что такие задачи решались и ранее, но лишь для случаев, в которых внутренние вращения можно было отделить от остальных видов движения [88—90].

Что же касается задач, решаемых в гармоническом приближении, то имеющееся в настоящее время программное обеспечение позволяет делать это для молекул, включающих 100 и более атомов [91], а также для полимеров и кристаллов [92].

Характерной чертой решения задач о колебательных и других внутренних ядерных движениях многоатомных молекул является то, что эти задачи в отличие от задачи о чисто элект-

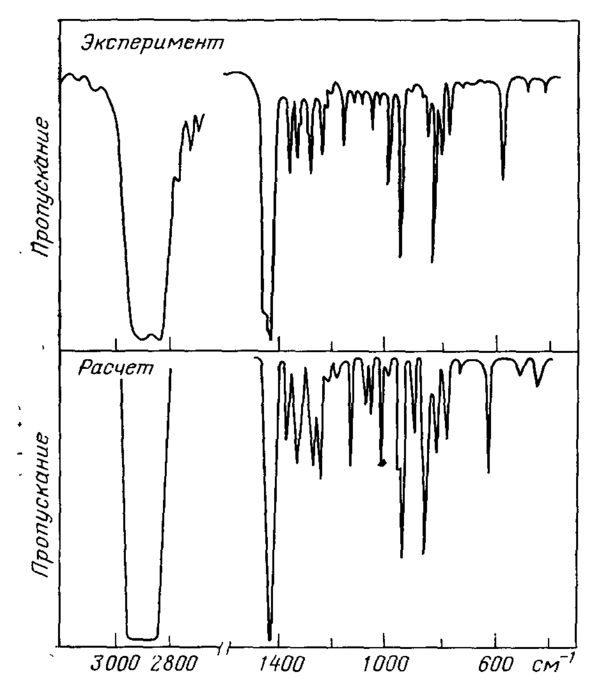


Рис. 6.7. Экспериментальный и вычисленный ИК-спектры поглощения *цис*-декалина

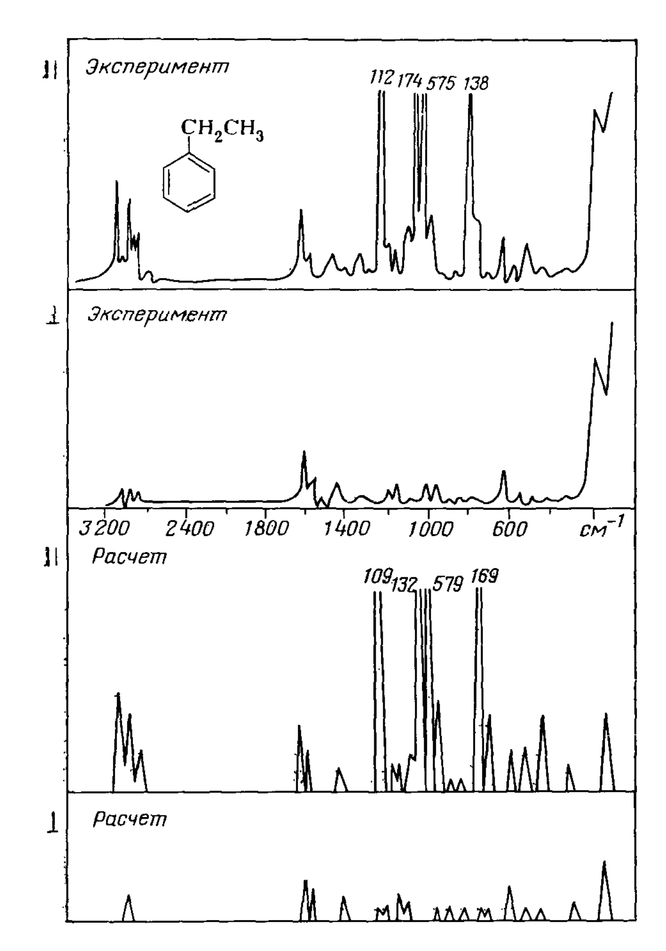


Рис. 6.8. Экспериментальные и вычисленные спектры комбинационного рассеяния молекулы этилбензола при разных условиях наблюдения

ронных движениях удается решать без дополнительных предположений (введения параметров в саму вычислительную схему) практически точно ab initio. Это позволяет иметь дело с моделями более общего вида.

При практических вычислениях, разумеется, встает вопрос о том, откуда взять начальные значения параметров уравнения (6), даже если потом они подвергаются уточнению средствами решения обратных спектральных задач.

Основу для этого как раз и дают квантовые расчеты потенциальных поверхностей в рамках решения чисто электронных задач. Подробный обзор применяющихся для этого методов можно найти в монографии [93]. Практика показывает, однако, что даже самые точные расчеты такого типа не приводят к согласию с экспериментом лучше, чем в пределах нескольких де-

сятков $см^{-1}$. Причины этого, по-видимому, прежде всего заключаются в неточности исходных моделей.

Если же, опираясь на квантовые расчеты параметров потенциальных функций, прокорректировать их путем решения обратных задач, то спектральные отображения моделей оказываются очень близкими к эксперименту. Примеры таких расчетов, доведенных до построения кривых спектрального распределения коэффициента поглощения и рассеяния и базирующихся на общей теории колебательных спектров молекул [94], приведены на рис. 6.7 и 6.8. Рис. 6.9 демонстрирует современные возможности расчетов колебательных спектров в широком интервале от основных переходов до обертонов и составных частот, что делает перспективным развитие обертонной спектроскопии как отдельного важного направления в молекулярной спектроскопии.

Возможность решения задач о внутренних движениях атомов для достаточно сложных и реалистических моделей молекул позволяет решать их с целью анализа не только чисто колебательных, но и электронно-колебательных спектров. Для этого надо задать потенциальные поверхности основного и комбинирующего с ним при соответствующем электронно-колебательном переходе электронно-возбужденного состояния. Затем решают для каждого из электронных состояний две независимые задачи о движениях ядер и находят отвечающие им внутри каждой из комбинирующих потенциальных поверхностей уровни энергий для ядерных движений. Положения минимумов этих поверхностей на общей энергетической шкале получают в ре-

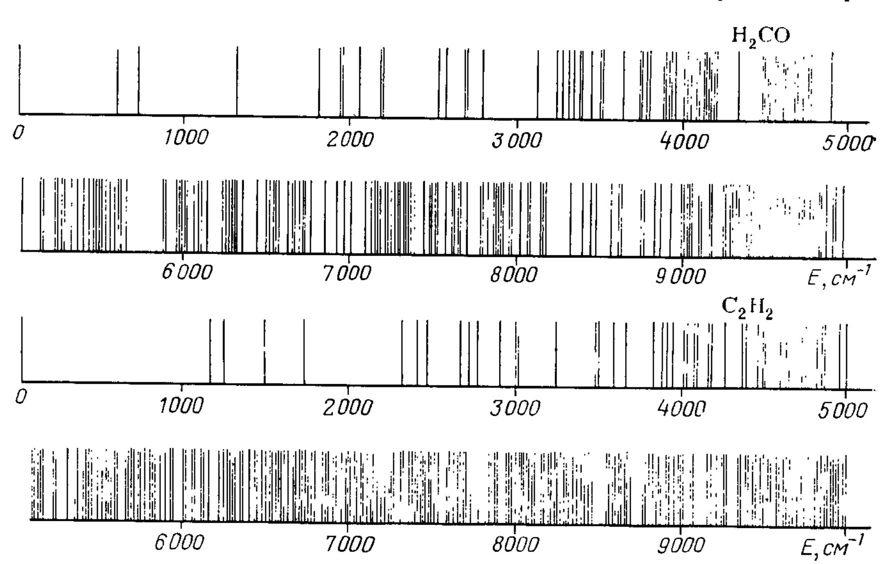


Рис. 6.9. Вычисленные уровни энергии ангармонических колебаний молекул формальдегида и ацетилена

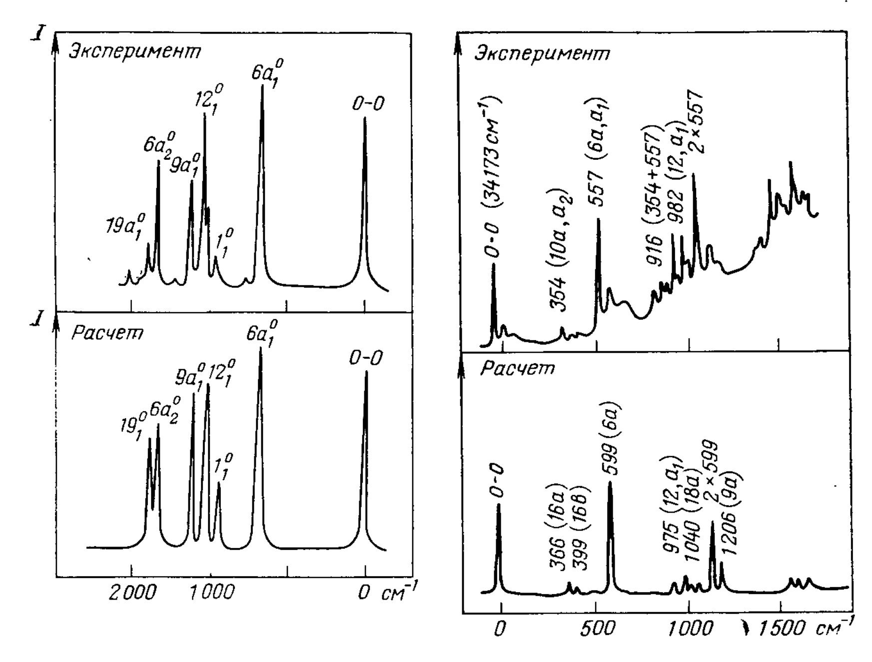


Рис. 6.10. Экспериментальный и вычисленный тонкоструктурные электронно-колебательные спектры флуоресценции молекулы пиримидина

Рис. 6.11. Экспериментальный (вверху) и вычисленный электронно-колебательные спектры поглощения молекулы пиридина

зультате решения чисто электронной задачи. Тем самым устанавливают и положения всех колебательных уровней на энергетической шкале. Разность этих уровней и дает, по правилу Бора, значения частот соответствующих электронно-колебательных переходов. Вероятности этих переходов определяют на основании вычисления соответствующих дипольных матричных элементов (см. разд. 6.5). Техника всех этих расчетов сейчас также достаточно хорошо развита [95]. Имеется и удовлетворительное программное обеспечение [96]. Здесь, как и в случае чисто колебательных расчетов, задача почти полностью решается при заданной модели молекулы ab initio.

Примеры расчетов тонкоструктурных электронно-колебательных спектров многоатомных молекул приведены на рис. 6.10 и 6.11.

6.5. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СПЕКТРОВ БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

Выше мы рассмотрели общую схему построения спектральных отображений модели молекул разного типа. Как уже говорилось, без использования моделей нельзя составить нагляд-

ный образ таких сложных систем, какими являются большие многоатомные молекулы. Понятия, заключенные в молекулярных моделях различного уровня, составляют основу лексики того языка, которым оперирует любой исследователь при изучении строения вещества на микроскопическом уровне. При этом ни введение слишком большого числа типов моделей, ни попытка свести их к двум- трем весьма общим не являются рациональными. Первое приводит к излишнему «многословию», а второе резко обедняет выразительные возможности «языка».

Кроме этих самых общих соображений, важно и то, что лишь использование моделей позволяет вычислять желаемые спектральные характеристики действительно больших систем в реальном масштабе времени. В самом деле, выдвигаемое современной практикой требование массовых и широко доступных расчетов спектров сложных молекул нельзя удовлетворить, если расчет для каждой отдельной молекулы выполнять с самого начала вне связи с остальными и без использования уже ранее накопленной информации о свойствах отдельных структурных элементов. Соответствующие сведения, сконцентрированные в значениях разного рода величин, должны храниться в специальных банках данных, формирование которых уже началось.

Для практического использования модельных подходов в молекулярной спектроскопии принципиальным является то, что все известные сейчас модели могут быть охарактеризованы строго математически с помощью совокупностей параметров, им присущих. При этом к системам параметров предъявляются по крайней мере два требования. Первое заключается в том, чтобы параметры могли быть строго введены на каком-то этапе перехода от более общего рассмотрения к приближенному. Выполнение этого требования гарантирует достаточно глубокое физическое содержание вводимых параметров и обоснованность их выбора.

Второе требование связано с локальностью свойств параметров, что одно и может обеспечить желаемую возможность прогноза на их основе экспериментально наблюдаемых проявлений сложных молекулярных систем после изучения особенностей строения составляющих их отдельных молекулярных фрагментов. Обсудим в связи с этим вопросы конкретного выбора моделей и параметров для расчета оптических характеристик сложных многоатомных молекул.

Базовые молекулярные модели естественно вводить в рамках адиабатического приближения (где появляются понятия потенциальных поверхностей основного и возбужденных электронных состояний), что и приводит к жесткой и динамической геометрическим моделям сложных соединений. Параметрами этих моделей являются значения длин связей, валентных углов (они фиксированы в жесткой модели и могут меняться в некоторых пределах около равновесных в динамической модели), массы атомов, аргументы потенциальных функций (в частности,

хорошо известные силовые постоянные). Все эти величины непосредственно связаны с фундаментальными представлениями и могут быть не только строго обоснованы, но и оценены с помощью квантовохимических методов. Они характеризуются и необходимыми локальными свойствами.

На основании жестких и динамических пространственных моделей, в свою очередь, можно вычислить частоты чисто электронных, электронно-колебательных и колебательных одно- и многоквантовых оптических переходов, спектральные признаки которых оказываются однозначными алгоритмическими функциями молекулярных параметров, достаточно хорошо сохраняющих свои числовые значения в ряду молекул, построенных из сходных фрагментов.

Соответствующие вопросы хорошо изучены, многократно обсуждались в литературе, и поэтому мы на них останавливаться не будем. Сложнее обстоит дело с моделями, позволяющими рассчитывать не только частоты, но и интенсивности (вероятности) переходов. Для таких расчетов необходимо дополнить модели новыми совокупностями параметров, характеризующими статические и динамические свойства распределения зарядов в молекуле. При этом по ряду принципиальных причин для описания интенсивностей в разных типах спектров приходится вводить разные системы параметров.

Обратимся сначала к параметрическим теориям вероятностей одноквантовых оптических чисто колебательных и электронно-колебательных переходов.

Как известно, интенсивности полос поглощения и излучения, возникающих при таких процессах, определяются квадратами матричных элементов дипольных переходов.

Для интенсивностей чисто колебательных переходов имеем:

$$I_i^{(0)} \sim \left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(0)}}{\partial Q_i} \right)_0^2 = \left[\frac{\partial}{\partial Q_i} (\vec{\mu}_э^{(0)} + \vec{\mu}_n^{(0)}) \right]_0^2 \tag{8}$$

(для основных полос) и

$$I_{ij}^{(0)} \sim \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}^{(0)}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0^2 \tag{9}$$

для первых обертонов ($i=j$) и составных ($i \neq j$) тонов.

Соответственно для интенсивностей электронно-колебательных переходов имеем:

$$I_{ij}^{(0,1)} \sim \left[\vec{\mu}_э^{(0,1)} \langle v^{(0)} | v^{(1)} \rangle + \sum_i \left(\frac{\partial \vec{\mu}_э^{(0,1)}}{\partial Q_i} \right)_0 \langle v^{(0)} | Q_i | v^{(1)} \rangle + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}_э^{(0,1)}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \langle v^{(0)} | Q_i Q_j | v^{(1)} \rangle \right]^2, \tag{10}$$

где $\vec{\mu}^{(0)} = \vec{\mu}_э^{(0)} + \vec{\mu}_n^{(0)}$ — дипольный момент основного состояния; $\vec{\mu}_e^{(0,1)}$ — момент перехода между двумя (для определенности основным и первым воз-

бужденным) электронными состояниями; $Q_{i(j)}$ — нормальные координаты молекулы; $\langle v^{(0)}|v^{(1)}\rangle$ и др. — так называемые интегралы наложения колебательных функций комбинирующих электронных состояний.

Заметим теперь, что $\vec{\mu}_n^{(0)}=\vec{\mu}_n=\sum_\kappa z_\kappa \vec{R}_\kappa$ (где z_κ — заряды ядер; $\vec{R}_\kappa$ — их радиус-векторы в лабораторной системе координат). Момент перехода

$$\vec{\mu}_e^{(0)}=\sum_e \langle 0|\vec{r}_e|0\rangle, \qquad \vec{\mu}_e^{(0,1)}=\sum_e \langle 0|\vec{r}_e|1\rangle$$

($\vec{r}_e$ — радиус-векторы электронов).

Если теперь принять для электронных функций форму линейной комбинации детерминантов с МО ЛКАО (КВ ССП МО ЛКАО), что является вполне общим, то для $\vec{\mu}^{(0)}$ получим:

$$\vec{\mu}_e^{(0)}=\sum_\kappa -q_\kappa^{(0)}\vec{R}_\kappa+\sum_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta} P^{(0)}{}_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}\vec{R}_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}+ \quad (\kappa\neq\kappa',\ S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}\neq 0)$$
$$+\sum_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta} q'^{(0)}{}_{\kappa_\alpha\kappa_\beta}\vec{\mu}'_{\kappa_\alpha\kappa_\beta}+\sum_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta} P'^{(0)}{}_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}\vec{\mu}'_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta} \quad (\kappa\neq\kappa',\ S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}=0) \qquad (11)$$

Использованы следующие обозначения:

$$\vec{R}_\kappa=\int \varphi_\kappa^2\vec{r}d^3\vec{r}, \qquad \vec{R}_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}=\int \varphi_{\kappa_\alpha}\varphi_{\kappa'_\beta}\vec{r}d^3\vec{r}/S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$$

Базис АО (φ_κ) считается ортонормированным. Индекс $\kappa_\alpha\kappa_\beta'$ характеризует разные попарные сочетания АО разных атомов, а $\kappa_\alpha\kappa_\beta$ — сочетания разных АО одного атома.

Символом $S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$ обозначены интегралы перекрывания между АО разных атомов (полагается, что на каждом атоме может быть центрировано по нескольку АО), а символами $\mu'_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$ и $\vec{\mu}'_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$ — матричные элементы дипольных переходов между парами АО одного и того же атома и разных атомов (при условии, что для этих пар $S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}=0$).

Радиус-вектор «центра тяжести» зарядового распределения $\varphi_{\kappa_\alpha}\varphi_{\kappa'_\beta}$ (при $S_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}\neq 0$) обозначен $R_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$.

Коэффициенты $q_\kappa^{(0)}$, $P^{(0)}{}_{\kappa_\alpha\kappa'_\beta}$ и др. (заряды на атомах и связях и «заряды» атомных и связевых переходов) однозначно выражаются коэффициентами в КВ и МО ЛКАО.

Очевидно, что $\vec{\mu}_e^{(0,1)}$ имеет ту же самую форму, что и $\vec{\mu}^{(0)}$, но с заменой лишь зарядов атомов $q_\kappa^{(0)}$ на заряды переходов $q_\kappa^{(0,1)}$.

Для построения параметрической теории можно сохранить в формулах для $\vec{\mu}^{(0)}$ и $\vec{\mu}_e^{(0,1)}$ лишь два первых зарядовых члена. Введем теперь такие параметры $\mu_m^{(0)}$ и $\mu_m^{(0,1)}$, которые, во-первых, аккумулировали бы заряды атомов и связей (или переходные заряды) в отдельных структурных элементах молекулы, а во-вторых, число которых даже при учете второго члена в выражении для $\vec{\mu}^{(0)}(\vec{\mu}_e^{(0,1)})$ не зависело бы от числа АО и не превосходило бы числа атомов N. Нетрудно понять, что для разветвленных электронейтральных молекул минимальное число таких параметров есть $N—1$.

Эти условия выполняются, если принять $\vec{\mu}^{(0)}=\sum_m \mu_m{}^{(0)}\vec{e}_m$ и $\vec{\mu}_m{}^{(0,1)}=\sum_m \mu_m{}^{(0,1)}\vec{e}_m$ (где $\vec{e}_m$ — единичные направляющие векторы связей; $\mu_m{}^{(0)}$ и $\mu_m{}^{(0,1)}$ — так называемые дипольные моменты связей и связевых переходов соответственно).

Такая параметризация отвечает валентно-оптической схеме в теории интенсивностей для колебательных спектров поглощения многоатомных молекул [94] и недавно предложенной аналогичной схеме для электронно-колебательных спектров [95].

Бросается в глаза, что математический формализм вычисления частных производных $\partial\vec{\mu}^{(0)}/\partial Q_i$ и других сохраняется при переходе к производным $\partial\vec{\mu}_e{}^{(0,1)}/\partial Q_i$ и другим.

При дополнительном предположении, что

$$\langle v^{(0)}|v^{(1)}\rangle\approx 1, \quad \langle v^{(0)}|Q_i|v^{(1)}\rangle\sim Q_{0i}, \quad \langle v^{(0)}|Q_iQ_j|v^{(1)}\rangle\sim Q_{0i}Q_{0j}$$

(Q_{0i} — нулевые амплитуды колебаний) расчетные формулы параметрических теорий интенсивностей в ИКС и колебательных линий электронных полос оказываются тождественными, и в этом смысле обе эти теории объединяются (значения параметров, разумеется, различны).

Такая общность (хотя уже не тождественность) сохраняется и при переходе от молекул к полимерам и кристаллам, причем можно легко показать, что чисто электронные переходы в полимерах аналогичны переходам вторых порядков в ИК-спектрах.

Несмотря на длительную историю существования в общей химии понятия дипольного момента связи и валентно-оптической схемы, долгое время не удавалось дать параметрам $\vec{\mu}_m{}^{(0)}$ последовательную квантовохимическую трактовку и указать способ их вычислений ab initio, что, очевидно, необходимо для строгого обоснования теории. Недавно это было сделано [97]. Общая идея заключается в следующем. Представим радиус-вектор $R_\kappa(\kappa\neq 1)$ в виде $\vec{R}_\kappa=(\sum_m \sigma_m s_m\vec{e}_m)+\vec{R}_1$, где суммирование ведется по всем связям, соединяющим первый и κ-тый атомы. Длины связей обозначены s_m. Символ σ_m принимает значение $+1$ или $—1$ в зависимости от того, проходится ли данная связь при

движении от первого атома к κ-му вдоль направления вектора $\vec{e}_m$ или навстречу ему. Очевидно, что таким же образом можно представить и радиус-векторы $\vec{R}_{\kappa_{\alpha\kappa'\beta}}$, если считать, что центры тяжести соответствующих зарядовых распределений лежат на связях или близко к ним. Конечно, для последней связи m' в ряду тех, которые проходятся от первого атома к данному заряду, надо брать не $s_{m'}$, а некоторую ее часть, т. е. $\sigma'_{m'} s_{m'}$ (где $\sigma'_{m'} < 1$).

Тогда столбец всех радиус-векторов зарядов атомов и связей можно записать в следующем общем виде:

$$\vec{R} = A_1 S \vec{e},$$

где A_1 — прямоугольная матрица графов, ведущих от первого атома ко всем остальным и к зарядам связей; S — диагональная матрица длины связей; $\vec{e}$ — столбец направляющих векторов связей.

Каждая строка матрицы A_1 по номеру отвечает одному из зарядов и содержит $+1$ или -1 в тех позициях, которые соответствуют связям, проходимым полностью при движении от первого к другим атомам и связевым зарядам, или дробное число $\sigma'_{m'}$ для последней связи в графе. Остальные элементы данной строки матрицы A_1 равны нулю. Для электронейтральных молекул всегда можно считать, что $\vec{R}_1 = 0$. Отсюда сразу найдем, что строка $\tilde{\mu}$ параметров μ_m ($\mu_m^{(0)}$ или $\mu_m^{(0,1)}$) равна

$$\tilde{\mu} = \tilde{q} A_1 S,$$

где $\tilde{q}$ — строка всех зарядов (атомов и связей) молекулы (переходных зарядов для электронно-колебательных спектров).

Более детальный анализ получающихся величин μ_m показал, однако, что такого определения недостаточно. Чтобы удовлетворить требованиям симметрии и инвариантности относительно выбора первого атома и учесть, что в сложных полициклических молекулах к данному атому может вести не один, а несколько (иногда до двух десятков) графов, надо видоизменить формулу для $\tilde{\mu}$ и ввести параметры $\mu_m^{(0)}$ ($\mu_m^{(0,1)}$) как некоторые средние, вычисляемые следующим образом:

$$\tilde{\mu} = \frac{\tilde{q}}{N} \sum_{\kappa=1}^{N} C_\kappa A_\kappa S, \qquad (12)$$

где N — число атомов; A_κ — матрицы графов, получающиеся при последовательном совмещении начала отчета с каждым из атомов; C_κ — матрица, умножение слева на которую приводит к суммированию с соответствующими множителями (усреднению) всех графов, ведущих от первого атома к данному заряду.

Анализ этой формулы показывает, что дипольный момент концевой связи

$$\mu_m^{(0)} = \sum_{\gamma} \mu^{(0)}_{m\gamma},$$

где $\mu^{(0)}_{m\gamma}$ — дипольные моменты всех зарядов (распределенных вдоль связи) относительно начала связи.

Для внутренней связи в разветвленных молекулах

$$\mu_m^{(0)} = \sum_{\gamma} \mu_{m\gamma}^{(0)} + s_m Q,$$

где Q — полный заряд той части молекулы, которая лежит за связью в сторону ее периферии, включая и заряд концевого атома m-й связи.

Для связей, входящих в циклы, в общем случае простого выражения получить не удается, однако, например, для шестичленных циклов

$$\mu_{12} = \frac{1}{12} [5 (q_2 - q_1) + 3 (q_3 - q_6) + (q_4 - q_5)],$$

где μ_{12} — дипольный момент связи, проведенной от атома 1 к атому 2; q_κ — полные заряды соответствующих атомов кольца и присоединенных к ним атомных группировок.

Конкретные расчеты вполне подтвердили как правильность исходных посылок, так и инвариантность (более того, переносимость в ряду молекул с одинаковыми структурными элементами) найденных описанным выше способом величин $\mu_m^{(0)}$.

После введения $\tilde{\mu}$ не составляет, очевидно, труда получить производные от них по естественным колебательным координатам. Имеем:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial \eta} = \frac{1}{N} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \eta} \sum_{\kappa} C_\kappa A_\kappa S + \frac{\tilde{q}}{N} \sum_{\kappa} C_\kappa A_\kappa \frac{\partial S}{\partial \eta} \qquad (13)$$

(символом η обозначена выбранная колебательная координата).

Таким образом, система электрооптических параметров для колебательных и электронно-колебательных спектров, возникающих при однoквантовых процессах, полностью определена, и в принципе они могут быть найдены на основе расчетов ab initio.

Другое дело, что полученные величины из-за неполного соответствия моделей реальности, по-видимому, не будут приводить к хорошему согласию вычисленных и экспериментальных интенсивностей полос и линий. Это и делает необходимым дальнейшее уточнение значений параметров средствами решения обратных спектральных задач. Валентно-оптическая теория при расчетах интенсивностей в ИКС получила наибольшее распространение. С другими параметрическими теориями можно познакомиться в монографии [98].

Обратимся теперь к простейшему двухквантовому процессу, каким является комбинационное рассеяние.

В этом случае интенсивности линий определяются инвариантами тензора с компонентами:

$$\alpha_{xy}^{(i)} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\kappa,n} \nu^{2n} Q_{0i} \frac{\partial}{\partial Q_i} (\mu_x^{(0,\kappa)} \mu_y^{(0,\kappa)} \nu_{0\kappa}^{-(2n+1)}). \qquad (14)$$

Суммирование по κ ведется по всем электронно-возбужденным состояниям. Такой вид тензора комбинационного рассеяния получается непосредственно преобразованием формулы Гейзенберга — Крамерса [99] в приближении $<v^{(0)}|v^{(\kappa)}> \approx 1$, $<v^{(0)}|Q_i|v^{(\kappa)}> \sim Q_{0i}$ (его можно рассматривать как своеобразное пренебрежение полным дифференциальным перекрыванием в теории электронно-колебательных переходов) и при условии, что частота падающего кванта ν заметно меньше частоты самого длинноволнового чисто электронного перехода ν_{01}.

Проведено также разложение знаменателей в формуле Гейзенберга — Крамерса в ряд по отношениям

$$\nu/\nu_{0\kappa} < 1.$$

Чтобы уменьшить число вводимых величин при построении параметрической теории, можно заменить частоты $\nu_{0\kappa}$ некоторой $\nu_{\text{ср}}$. Тогда имеем:

$$\alpha_{xy}^{(i)} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{\kappa,n} \frac{\nu^{2n}}{\nu_{\text{ср}}^{(2n+1)}} Q_{0i} \frac{\partial}{\partial Q_i} (\mu_x^{(0,\kappa)} \mu_y^{(0,\kappa)}).$$

Воспользуемся теперь представлением

$$\vec{\mu}^{(0,\kappa)} = \sum_m \mu_m^{(0,\kappa)} \vec{e}_m = \tilde{\mu}^{(0,\kappa)} \vec{e}.$$

Тогда

$$\sum_{\kappa} \frac{\partial}{\partial Q_i} (\mu_x^{(0,\kappa)} \mu_y^{(0,\kappa)}) = \frac{\partial}{\partial Q_i} \left(\sum_{\kappa} \tilde{\mu}^{(0,\kappa)} e_x \tilde{e}_y \mu^{(0,\kappa)} \right) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial Q_i} \{Sp [M\tilde{M} (e_x \tilde{e}_y)]\} = \frac{\partial}{\partial Q_i} [SpP (e_x \tilde{e}_y)] \qquad (15)$$

(подробнее см. [100]).

Матрицы $\tilde{M}$ составлена из κ строк $\tilde{\mu}^{(0,\kappa)}$, содержащих параметры $\mu_m^{(0,\kappa)}$. Видно, что матрица $P = M\tilde{M}$, которая может быть названа матрицей динамической поляризуемости, имеет порядок, равный числу связей молекулы, который не зависит от числа членов в сумме по κ в исходной форме для $\alpha^{(i)}_{xy}$. Естественно принять ее элементы в качестве элементов тензора $\alpha^{(i)}_{xy}$.

Если в молекуле все электронные переходы можно разбить на группы локализованных на определенных структурных элементах и если расположить все строки в матрице $\tilde{M}$ по таким группам, то матрица P станет, как легко увидеть, квазидиагональной. В пределе, если принять матрицу P просто диагональной, мы придем к обычной валентно-оптической схеме в теории интенсивностей линий нерезонансного рамановского рассеяния [94].

В случае резонансного рассеяния из всех членов суммы по κ выделяются лишь один — три и специальной параметризации не требуется. Таким образом, мы снова получаем естественную систему параметров для двухквантового процесса рассеяния, причем генетическая связь этих параметров с общими исходными положениями вполне просматривается.

Мы видим, что удается подвести вполне корректную и общую теоретическую базу под все системы параметров, используемых при расчетах интенсивностей полос и линий в получивших наибольшее распространение видах спектров. Исходные значения этих параметров для отдельных структурных элементов могут быть получены средствами ab initio или полуэмпирических квантовых расчетов, однако затем они должны быть обязательно уточнены (для получения в дальнейшем хорошего согласия вычисленных и экспериментальных спектров крупных молекул) с помощью обычных приемов решения обратных спектральных задач для совокупности молекул с повторяющимися атомными группировками.

Проведенное рассмотрение показывает: есть все основания ожидать, что и для описания вероятностей переходов в многоквантовых процессах также удастся предложить системы параметров, которые, конечно, окажутся своими для каждого типа многоквантового процесса.

6.6. ОБЪЕКТИВНОЕ И СУБЪЕКТИВНОЕ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЗАДАЧ. НА ПУТИ К «ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ»

Как отмечалось, процесс познания при спектральном исследовании многоатомных молекул заключается в построении все усложняющихся молекулярных моделей и математически сводится к решению соответствующих обратных спектральных задач. При решении обратных задач требуется на каждом итерационном цикле сравнить отвечающее этому циклу спектральное отображение той или иной молекулярной модели с экспериментом.

Здесь и возникают некоторые принципиальные моменты, которые необходимо обсуждать. Как уже отмечалось, единственной математической моделью молекулы, вполне адекватной реальности, есть модель, отвечающая уравнению Шредингера самого общего вида [1]. Но, к сожалению, она мало информативна.

Все остальные модели, применяемые для расчетов спектров, хотя и приводят к спектральным отображениям, содержащим

в принципе те же признаки, что и реальные спектры, однако по своей природе точными ни в коем случае не являются. Поэтому, если мы имеем дело, например, с «жесткой» пространственной моделью молекулы и построим ее спектральное отображение, решая соответствующее уравнение Шредингера со сколь угодно высокой математической точностью, то при дальнейшем сопоставлении отображения с экспериментом мы все же хорошего согласия не получим. Конечно, можно попытаться, варьируя те параметры, которые этой модели свойственны, т. е. значения длин связей и валентных углов и др., достигнуть почти идеального согласия, например, спектрального отражения модели с положениями максимумов полос поглощения в электронных спектрах, отвечающих так называемым 0—0-переходам. Но, во-первых, совсем не очевидно, что это в принципе можно будет сделать, если рассматривать спектр в достаточно широком интервале, а, во-вторых, может оказаться, что эта вариация приведет к таким значениям длин связей и углов в молекуле, которые будут находиться в резком противоречии с основными представлениями структурной химии. Значит, чтобы получать что-то похожее на правду, надо уметь управлять не только самой моделью, но и вычислительной процедурой, как это делается в полуэмпирических методах решения чисто электронной спектральной задачи, где точно вычисленные интегралы заменяют некоторыми параметрами. Другими словами, надо вводить такие параметры-интегралы в описание самой модели.

Следовательно, переход к полуэмпирическим схемам в теории спектров многоатомных молекул необходим для уменьшения громоздкости расчетов и диктуется особенностями самого процесса познания на этом этапе решения обратных спектральных задач. Конечно, эти параметры можно выбрать по-разному: на атомном уровне, как это делается сейчас (параметров оказывается не так много, но становится трудно фрагментировать молекулы, т. е. трудно подойти к расчету очень больших систем), или на уровне фрагментов (параметров будет больше, но можно надеяться на повышение точности расчета спектров действительно больших систем). Сказанное относится к спектральным отображениям и других молекулярных моделей, в частности, предназначенных для расчетов интенсивностей ИК-полос, с той только разницей, что далеко не всегда нужно упрощать вычислительную процедуру, вводя внутренние параметры, а можно ограничиться только теми, которые явно входят в соответствующие уравнения Шредингера.

При этом ясно, что процесс описания молекулярных моделей с помощью совокупностей параметров в принципе не может быть сделан абсолютно объективным, а будет зависеть в известной степени от произвола самого исследователя, его взглядов на свойства объекта и т. д. Чтобы еще раз пояснить эту важную мысль обратимся к примеру построения спектрального отображения, отвечающего колебательному спектру для «упругой» модели в гармоническом приближении.

Представим себе, что для какой-то молекулы мы нашли, решая чисто электронную задачу и преодолев все математические трудности, положение минимума потенциальной поверхности и кривизну ее по всем внутренним координатам системы. Если пользоваться независимыми координатами, эта процедура действительно может быть выполнена и неоднократно выполнялась (см., например, [101, 102]). Она дает возможность совершенно однозначно установить числовые значения силовых постоянных в уравнении (7). Такое уравнение также решается совершенно точно. Однако, если сопоставить его решение с реальным ИК-спектром, мы получим расхождения (даже при хорошо заданной геометрии молекулы) иногда в 100 и более $см^{-1}$, а в этом интервале может лежать не одна полоса.

Следовательно, надо корректировать модель, что обычно и делается, причем отбрасываются малые по значению силовые постоянные, подправляются с помощью так называемых масштабирующих множителей большие по значению и т. д. Эту процедуру также невозможно строго формализовать, поэтому каждый исследователь вносит в нее элементы субъективизма.

Обратимся теперь собственно к принципам решения обратных спектральных задач. В любом случае необходимо так варьировать параметры моделей, чтобы спектральные отображения молекулярных моделей сближались с экспериментальными спектрами. Критерием при этом обычно является уменьшение функционалов вида

$$F_\nu = \sum_{\kappa} ({\nu^{(\kappa)}}_{\text{эксп}} - {\nu^{(\kappa)}}_{\text{теор}})^2 \quad \text{и} \quad F_I = \sum_{\kappa} ({I^{(\kappa)}}_{\text{эксп}} - {I^{(\kappa)}}_{\text{теор}})^2, \qquad (16)$$

где ${\nu^{(\kappa)}}_{\text{эксп}}$ и ${\nu^{(\kappa)}}_{\text{теор}}$ — экспериментальные и вычисленные значения частот; ${I^{(\kappa)}}_{\text{эксп}}$ и ${I^{(\kappa)}}_{\text{теор}}$ — экспериментальные и теоретические интенсивности полос поглощения, излучения или рассеяния.

Математическая процедура получения минимумов функционалов и движения к ним может быть разной (линейный и нелинейный варианты метода наименьших квадратов [94], метод Монте-Карло, методы регуляризации по Тихонову [103, 104] и др.).

В зависимости от характера задачи и выбранного метода ее решения либо сразу находят приращения исходных значений параметров моделей, которые приводят к минимумам функционалов [16], либо уменьшают их, либо не только уменьшают, но и вычисляют так, чтобы вновь найденные параметры модели наименее отклонялись от исходных.

Однако во всех случаях обратные задачи из-за принципиальных особенностей, которые и заставили называть эти задачи в математике некорректно поставленными, не могут быть однозначно решены, если с самого начала не введены ограничения на возможные вариации параметров, заданные либо неравенст-

вами в виде разрешенных интервалов, либо с помощью так называемых штрафных функций. Эти ограничения и обеспечивают физическую разумность окончательных результатов. При этом окончательный числовой результат будет зависеть не только от того, как эти ограничения наложены, но нередко и от выбора начального приближения значений всех введенных в расчет параметров. Однако эти ограничения и значения вводит человек.

Таким образом, мы видим, что в процесс познания даже при использовании строгого математического языка вносится неустранимая в принципе субъективность, порождающая, разумеется, и определенную погрешность окончательного результата, имеющую существенно другую природу по сравнению с привычной погрешностью, вызванной ошибками измерения. Невольно возникает вопрос, а не получается ли тут известного замкнутого логического круга и не правы ли скептики, говорящие: «Что хотим — то и получим!»?

К счастью, нет. Прежде всего объективными являются сами молекулярные модели, которые можно ввести из общих соображений со всей строгостью. Строго полученные спектральные отображения этих моделей, хотя и отличаются от экспериментальных, но эти отличия не криминальны: даже в грубых моделях желаемое качество передается. Стало быть, субъективизм может проявиться только на стадии количественных уточнений параметров моделей, причем все же довольно тонких. Бессмысленно, например, придавать смысл третьему знаку после запятой в определенных из решений обратных спектральных задач значениях силовых постоянных в гармонической модели колеблющейся молекулы, даже если ЭВМ «выдала» 10 знаков, и приходить в восторг от того, что удалось «натянуть» теоретический ИК-спектр на экспериментальный с точностью до 0,1 $см^{-1}$ (что в литературе нередко встречается).

Это того же рода ошибка, о которой еще в конце прошлого века говорил наш знаменитый математик и кораблестроитель А. Н. Крылов, указавший, что производить вычисления с точностью до пятого знака после запятой в тех случаях, когда по условиям измерений уже в первом знаке допустима погрешность, есть такая же ошибка, как и производить просто плохие вычисления.

Бессмысленно также ждать от параметров моделей, хотя и вводимых, как мы показали выше, на основании достаточно строгих рассуждений, чтобы они всегда численно оказывались весьма близкими к тем, которые получаются из последовательных квантовых расчетов. Вычисляемые при решении обратных задач параметры приобретают обособленность и становятся пригодными для хорошего воспроизведения экспериментальной картины для вполне определенной группы явлений. Например, дипольные моменты связей, пригодные для предсказания кривых спектрального распределения коэффициента поглощения в колебательных спектрах многоатомных молекул и найденные для отдельных атомных группировок, решением обратных задач могут оказаться весьма далекими от значений тех же величин, вычисленных ab initio или полученных на основании каких-либо иных экспериментов. Не надо приходить от этого в отчаяние, а следует просто учесть, что пользование той или иной моделью и системой параметров должно определяться той конкретной задачей, которую исследователь хочет решить.

Универсализма здесь нет и быть не может. Таким образом, несмотря на прогресс теории и вычислительных методов и ЭВМ, спектрохимическое исследование всегда останется творческим процессом, не сводимым к формальным операциям и базирующимся, с одной стороны, на точном математическом знании, а с другой — «на здравом смысле». При этом всегда останется опасность перейти ту неуловимую грань, которая в таких условиях будет отделять «физически разумные» результаты от наукообразной спекуляции. Об этом всегда надо помнить не только спектрохимикам, но и тем, кто пользуется их выводами, особенно в тех случаях, когда сложный математический аппарат и применение ЭВМ действуют гипнотически, создавая иллюзию абсолютной непогрешимости. Здесь уж ничего не поделаешь: дополнительным к истине является ясность! Остается только утешаться тем, что главным признаком научного мышления является способность удовлетвориться неполным знанием и способность продолжать исследование, несмотря на отсутствие окончательных подтверждений.

Из сказанного не надо делать вывода о том, что следует вернуться в «домашинный» период молекулярной спектроскопии. Совсем напротив, именно развитые математические методы и усовершенствование ЭВМ сулит не в столь уж далеком будущем качественные изменения в характере спектрохимического исследования. Естествоиспытатель получит возможность быстро оперировать различными моделями, проверяя их соответствие эксперименту и заодно выясняя (что сейчас, как правило, остается втуне, и определяется только опытом ученого), насколько тот субъективизм, о котором говорилось выше, влияет на окончательные выводы. Такой путь развития, который мы называем «вычислительной спектроскопией», является естественным и подготовленным всей предысторией становления методов молекулярной спектроскопии. Первые и значительные шаги в этом направлении уже сделаны. Но предстоит решить еще много сложных задач для максимального облегчения общения человека с ЭВМ, введения развитой логики контроля представления исходных данных и хода решения, оценки получающихся расчетных данных, создания специализированных банков и т. д. Специальное программостроение становится поэтому одним из важнейших практических направлений современной прикладной теории молекулярных спектров сложных систем.

6. 7. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Kolos W., Wolnievich L.**//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 404.
2. **Fackler O., Jeraorsky B. e. a.**// Phys. Rev. Let. 1985. V. 55. N 13. P. 1388.
3. **Mulliken R. S.**//J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
4. **Заградник Р., Полак Р.** Основы квантовой химии. Пер. с чешского/Под ред. А. М. Бродского. М.: Мир, 1979. 504 с.
5. **Мигдал А. Б.**//УФН. 1985. Т. 147. № 2. С. 303.
6. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издатинлит. 1963. 590 с.
7. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Пентина. М.: Мир, 1965. 279 с.
8. **Грибов Л. А.** Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
9. **Clerc J. T., SzéKely G.**//Trends in Anal. Chem. 1983. V. 2. P. 50.
10. **Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В.** Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука, 1980. 306 с.
11. **Дробышев Ю. П., Нигматуллин Р. С., Лобанов В. И. и др.**// Вестн. АН СССР. 1970. № 8. С. 75.
12. **Бахраш В. А., Соколов С. П., Секерина Л. Ф. и др.**//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1974. № 14. Вып. 6. С. 111.
13. **Бочкаврев В. С., Дробышев Ю. П., Коптюг В. А. и др.**//Автометрия. 1972. № 4. С. 124.
14. **Wowry S. R., Huppler D. A.**// Anal. Chem. 1983. V. 55. N 8. P. 1288.
15. **Williams S. S., Lam R. B., Izenhour T. L.**//Ibid. 1983. V. 55. N 7. P. 1117.
16. **Uthman A. P., Koontz I. P., Hinderliter-Snnith I. e. a.**//Ibid., 1982. V. 54. N 11. P. 1772.
17. **Tanabe K., Hiraishi I., Saeki S. e. a.**//Comput. Enhanc. Spectr. 1984. V. 2. N 1. P. 13.
18. **Tanabe K., Tadao H., Tamura T. e. a.**//Bunseki Kagaku. 1984. V. 33. N 2. P. 95.
19. **Elyashberg M. E. e. a.**//Talanta. 1987. V. 34. P. 21.
20. **Heller S. R.**//J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1985. V. 25. N 3. P. 224.
21. **Rumble I. R., Lide D. R.**//Ibid. P. 231.
22. **Lowry S. R., Huppler D. A., Anderson C. R.**//Ibid. P. 235.
23. **Ruprecht M., Clerc J. T.**//Ibid. P. 241.
24. **Lindsay R. K., Buchanan B. G., Feigenbaum E. A., Lederberg J.** Applications of Artificial Intellegence for Organic Chemistry — The Dendral Project. N. Y.: McGraw-Hill, 1980.
25. **Gribov L. A., Elyashberg M. E.**// Crit. Rev. Anal. Chem. 1979. V. 8. P. 111.
26. **Hippe Z., Hippe R.**//Appl. Spectrosc. Rev. 1980. V. 16. P. 135.
27. **Gray N. A. B.**//Progress in NMR Spectroscopy. 1982. V. 15. P. 201.
28. **Hippe Z.**//Anal. Chim. Acta. 1983. V. 150. P. 11.
29. **Carhart R. E., Smith D. H., Gray N. A. B. e. a.**//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 1708.
30. **Nourse J. G., Smith D. H., Garhart R. E. e. a.**//J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6289.
31. **Nourse J. G.**//Ibid. 1979. V. 101. P. 1210.
32. **Nourse J. G., Carhart R. E., Djerassi C.**//Ibid. P. 1216.
33. **Gray N. A. B., Carhart R. E., Lavanchy A. e. a.**//Anal. Chem. 1980. V. 52. P. 1095.
34. **Smith D. H., Gray N. A. B., Nourse J. G. e. a.**//Anal. Chim. Acta. 1981. V. 133. P. 471.
35. **Gray N. A. B., Nourse J. E., Crandell C. W. e. a.**//Org. Magn. Res. 1981. V. 15. P. 375.
36. **Gray N. A. B., Crandell C. W., Nourse J. E. e. a.**//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 703.
37. **Crandell C. W., Gray N. A B., Smith D. H.**//J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1982. V. 22. P. 48.
38. **Egli H., Smith D. H., Djerassi C.**// Helv. Chem. Acta. 1982. V. 65. P. 1898.
39. **Sasaki S., Abe H., Hirito Y. e. a.** Sci. Rep. Tohoku Univer. 1978. Ser. 1. V. 60. P. 153.
40. **Sasaki S., Fujiwara I., Abe H. e. a.**//Anal. Chim. Acta. 1980. V. 122. P. 87.
41. **Oshima T., Ishida Y., Saito K. e. a.**//Ibid., 1980. V. 122. P. 95.
42. **Fujiwara I., Okuyama T., Yamasaki T. e. a.**//Ibid., 1981. V. 133. P. 572.
43. **Abe H., Fujiwara I., Nishimura T. e. a.**//Comp. Enhanced Spectr. 1983. V. 1. P. 55.
44. **Woodruff H. B., Munk M. E.**//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1761.
45. **Woodruff H. B., Munk M. E.**// Anal. Chim. Acta. 1977. V. 95. P. 13.
46. **Shelley C. A., Munk M. E.**//Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 516.
47. **Shelley C. A., Munk M. E.**//Ibid. 1978. V. 50. P. 1522.
48. **Shelley C. A., Munk M. E.**//Ibid. 1981. V. 133. P. 507.
49. **Munk M. E., Shelley C. A., Woodruff H. B. e. a.**//Z. Anal. Chem. 1982. V. 313. P. 473.
50. **Woodruff H. B., Smith G. M.**// [46]. 1980. V. 52. P. 2321.
51. **Woodruff H. B., Smith G. M.**// Anal. Chim. Acta. 1981. V. 133. P. 543.
52. **Tomellini S. A., Stevenson J. M., Woodruff H. B.**//Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 67.
53. **Smith G. M., Woodruff H. B.**//J. Chem. Onf. Comput. Sci. 1984. V. 24. P. 33.
54. **Tomellini S. A., Hartwick R. A., Stevenson J. M. e. a.**//Anal. Chim. Acta. 1984. V. 162. P. 227.
55. **Debska B., Duliban J., Guzowaka-Swider B. e. a.**//Ibid. 1981. V. 133. P. 303.
56. **Гуринович Г. П., Субоч В. П.**// Ж. прикл. спектр. 1983. Т. 38. С. 26.
57. **Dubois J. E., Carabedian M., Dagane I.**//Anal. Chim. Acta. 1984. V. 158. P. 217.
58. **Мелкозернова Л. Г., Субоч В. П., Гуринович Г. П.**//Ж. прикл. спектр. 1977. Т. 32. С. 1060.
59. **Гриценко И. В., Богданова Т. Ф. и др.**//6-я Всес. конф. «Использование ЭВМ в спектроскопии и хим. исследованиях». Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1983. С. 16.
60. **Farkas M., Markas J., Szepesvary P. e. a.**//Anal. Chim. Acta (Computer Tech. Optimization). 1981. V. 133. P. 19.
61. **Szalontai G., Simon Z., Csapo Z. e. a.**//Ibid. 1981. V. 133. P. 31.
62. **Gribov L. A., Elyashberg M. E., Serov V. V.**//Ibid. 1977. V. 95. P. 75—96.
63. **Gribov L. A., Elyasberg M. E., Raikhshtat M. M.**//J. Molec. Struct. 1979. V. 53. P. 81.
64. **Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Колдашов В. Н., Плетнев И. В.**// ДАН СССР. 1983. Т. 268. С. 112.
65. **Gribov L. A., Elyashberg M. E., Koldashov V. N., Pletnjov I. V.**// Anal. Chim. Acta. 1983. V. 148. P. 159.
66. **Serov V. V., Gribov L. A., Elyashberg M. E.**//J. Molec. Struct. 1985. V. 129. P. 183.
67. **Gray Neil A. B.** Computer-Assisted structure Elucidation N. Y. etc., Wiley, 1986, 536 p.
68. **Ugi I., Baner J., Brandt J. e. a.**// Mathematical Model of Constitutional Chemistry and System of Computer Programs for Deductive Solition of Chemical Problems. Data Processing in Chemistry./Ed. by Z. Hippe. Amsterdam etc., Elsevier Sci. Publ. C. 1981. p. 219.
69. **Kennedy J. W.** Small graphs, Graph Theory and Chemistry. [68], p. 96; Statistical Mechanics and Large Random Graphs. [68], p. 115.
70. **Слэтер Дж.** Электронная структура молекул. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Бочвара. М.: Мир, 1965. 587 с.
71. **Слэтер Дж.** Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Мир, 1978. 658 с.
72. **Дьюар М.** Теория молекулярных орбиталей в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Е. Дяткиной. М.: Мир, 1972. 590 с.
73. **Флейгер У.** Строение и динамика молекул. Пер. с англ./Под ред. М. А. Ельяшевича. М.: Мир, 1982. Т. 1 и 2, 872 с.
74. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры./Под ред. Дж. Сигал. Пер. с англ./Под ред. А. М. Бродского. М.: Мир. 1980, т. 1, 322 с., т. 2, 368 с.
75. **Mulliken R. S.**//Phys. Rev. 1928. V. 32. P. 186, 761.
76. **Pearson R. G.** Symmetry Rules for Chemical Reactions. N.-Y.: Wiley, 1976. 548 p.
77. **Novosadov B. K.**//J. Molec. Struct. 1979. V. 52. P. 119.
78. **Novosadov B. K.**//Ibid. 1979. V. 54. P. 269.
79. **Губанов В. А., Жуков В. П.,**

Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 218 с.
80. Грибов Л. А.//Опт. и спектр. 1971. Т. 31. № 5. С. 842.
81. Грибов Л. А., Павлючко А. И., Лозенко Г. Ф.//Ж. прикл. спектр. 1982. Т. 36. С. 87.
82. Павлючко А. И., Грибов Л. А.// Там же. 1980. Т. 33. С. 904.
83. Павлючко А. И., Грибов Л. А.// Опт. и спектр. 1983. Т. 54. № 4. С. 644.
84. Грибов Л. А., Павлючко А. И.// Там же. 1984. Т. 56. № 6. С. 1015.
85. Павлючко А. И., Лозенко Г. Ф., Грибов Л. А.//Там же. 1985. Т. 58. № 5. С. 1175.
86. Павлючко А. И., Грибов Л. А.// Там же. № 6. С. 1247.
87. Gribov L. A., Rasovsky M. R.//J. Molec. Struct. 1985. V. 122. P. 15—34.
88. Internal Rotation in Molecules./ Ed. by W. J. Orville-Thomas. London etc.: Wiley, 1974. 606 p.
89. Пентин Ю. А. Вращательная изомерия молекул. М.: Знание. Сер. хим., 1969.
90. Пентин Ю. А., Кристенко Л. В.// Спектры и строение молекул. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 64.
91. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
92. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977, 240 с.
93. Россихин В. В., Морозов В. П. Потенциальные постоянные и электрооптические параметры молекул. М.: Энергоатомиздат, 1983. 168 с.
94. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. Изд. 2. М.: Наука, 1972. 699 с.
95. Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1984. 325 с.
96. Барнов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М.: Наука, 1983. 191 с.
97. Gribov L. A.//J. Molec. Struct. 1984. V. 117. P. 129—140.
98. Vibrational Intensities in Infared and Raman Spectroscopy./Ed. by W. B. Person, G. Zerbi. Amsterdam etc.: Elsevier, 1982. 466 p.
99. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Издатинлит, 1956. 491 с.
100. Грибов Л. А.//Ж. прикл. спектр. 1985. Т. 43. № 4. С. 594.
101. Pulay P., Fogarasi G., Boggs J. E.//J. Chem. Phys. 1981. V. 74 (7). P. 3999.
102. Pylay P., Fogarasi G., Pongor G. e. a.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7073.
103. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Регулирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 200 с.
104. Кочиков И. В., Курамшина Г. М., Пентин Ю. А., Ягола А. Г.//ДАН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 850.

FROM SPECTRUM TO STRUCTURE. STATE AND PERSPECTIVE OF OPTICAL MOLEKULAR SPECTROSCOPY

L. A. Gribov

Summary

The general problem of molecular spectroscopy methodology as a method for identification and investigation of polyatomic molecule structure and spectral information analysis are discussed. Molecular models being arranged in a definite sequence is under consideration. The concept of inverse spectral problem as a mathematical formulation of spectrochemical investigation logic is introduced. Types of inverse spectral problems for different cases of identification and accurate investigations of geometry, electronical and potential structures of polyatomic molecules are discussed.

The review of publications on data banks and artificial intelligence systems for molecular spectroscopy is presented. Advantages and disadvantages aspects of these systems and data banks are considered. Theoretical bases and modern possibilities of calculation methods for electronic, electronic-vibrational and vibrational spectra of large molecules are briefly characterized.

The nessecity of using of parametrical theories of large molecules spectra is stressed. The general conditions of selection of molecular parameters for spectral calculations are discussed. Special attention is paid for the calculation parameters of bands' intensities of electronic-vibrational and vibrational spectra and lines in Raman spectra.

The important meaning of complementarity principle in the theory of knowledge on accuracy of molecular models parameters determination by corresponding inverse spectral problems and elements of subjectivism of final results are noted.